

**Міністерство освіти і науки України**  
**Харківська національна академія міського господарства**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

*до виконання лабораторних робіт  
з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу»  
(для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання напряму  
підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та  
збалансоване природокористування»),  
з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води»  
(для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання напряму  
підготовки 6.060103 – «Гідротехніка (водні ресурси)»*

Харків  
ХНАМГ  
2009

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу» (для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання напряму підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»), з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання напряму підготовки 6.060103 – «Гідротехніка (водні ресурси)»/Укл. Нат Т.П., Мураєва О.О., Панайотова Т.Д., Безцінний О.О.; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2009. – 88 с.

Укладачі: Т.П. Нат,  
О.О. Мураєва,  
Т.Д. Панайотова,  
О.О. Безцінний

Рецензент: І.С. Зайцева

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 5 від 24.12.08

Ці методичні вказівки призначені для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання напрямів підготовки 6.040106 – ”Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”, 6,060103 – ”Гідротехніка (водні ресурси)” факультету інженерної екології міст.

Контроль за станом природного середовища є однією з найважливіших ланок у розв’язанні багатьох екологічних проблем, зокрема охорони водного басейну, повітря тощо. Основним джерелом інформації про стан об’єктів природного середовища є аналіз, тому особливого значення набуває правильність визначення великої кількості хімічних інгредієнтів, наявних у цих об’єктах. Поряд з хімічними методами аналізу широке використання мають фізико-хімічні методи аналізу. Вони відзначаються високою чутливістю і швидкістю виконання аналітичних задач.

Мета цих методичних вказівок – ознайомлення студентів з методами фізико-хімічного аналізу, що мають широке застосування у науково-дослідних і виробничих лабораторіях при визначенні вмісту і властивостей речовин у воді, повітрі чи ґрунті або є перспективними для отримання даних, необхідних при розв’язанні екологічних проблем.

Методичні вказівки побудовані так, що виконанню конкретних лабораторних робіт передують розгляд у загальних рисах теоретичних основ фізико-хімічного методу, його технічного обладнання, методики виконання вимірів. Під таким кутом зору розглядаються фотометричний, рефрактометричний, потенціо-метричний та кондуктометричний методи аналізу води. Закріпленню кожної теми сприяють наведені після кожної лабораторної роботи контрольні запитання.

Методичні вказівки можуть використовуватися студентами протягом навчального семестру, а також під час навчально-виробничої практики з аналізу води.

## ***Оптичні методи аналізу. Загальні відомості***

Оптичні методи аналізу базуються на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням. Залежно від характеру цієї взаємодії розрізняють наступні методи:

1. **Абсорбційний метод аналізу** – ґрунтується на здатності речовин поглинати електромагнітне випромінювання. До нього належать:

а) **колориметричний метод аналізу** – ґрунтується на візуальному порівнянні кольору або інтенсивності забарвлення стандартного та досліджуваного розчину;

б) **фотоелектроколориметричний метод аналізу** – ґрунтується на вимірюванні світлопоглинання у видимій частині спектру речовинами (іонами) за допомогою приладів (фотоелектроколориметрів) із спрощеним способом монохроматизації;

в) **спектрофотометричний метод аналізу** – ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла речовинами (іонами) в ультрафіолетовій (УФ), видимій чи інфрачервоній (ІЧ) частинах спектру;

г) **атомно-абсорбційний метод аналізу** – ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла атомами речовин, що знаходяться в газоподібному стані.

2. **Нефелометричний метод аналізу** – ґрунтується на вимірюванні інтенсивності розсіяного світла (вимір віддзеркаленого потоку світла); застосовується для неоднорідних систем.

3. **Турбодиметричний метод аналізу** – ґрунтується на вимірюванні каламутності системи, що зумовлена розсіюванням світла завислими речовинами (вимір у потоці світла, що проходить); застосовується для аналізу суспензій, емульсій, каламутних розчинів.

4. **Рефрактометричний метод аналізу** – ґрунтується на вимірюванні показника заломлення світла розчином.

5. **Люмінесцентний метод аналізу** – ґрунтується на вимірюванні випромінювання, що з'являється в результаті виділення надлишку енергії збудженими атомами аналізованої речовини.

6. **Емісійний спектральний метод аналізу** – ґрунтується на дослідженні світла, що випромінюється газоподібними атомами речовини.

### **Фотометричний метод аналізу**

**Фотометричний метод аналізу** має поширене застосування для визначення концентрації речовин (іонів) у воді чи інших розчинниках. Він ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання різних ділянок спектру однорідною системою і об'єднує під єдиною назвою методи 1 а-в.

Головними характеристиками електромагнітного випромінювання є довжина хвилі ( $\lambda$ ), частота коливання ( $\nu$ ) та енергія (E). Електромагнітні випромінювання різної довжини хвилі (коливань) складають електромагнітний спектр. Залежно від довжини хвилі ( $\lambda$ , нм =  $10^{-9}$  м) розрізняють такі діапазони електромагнітного спектру: ультрафіолетовий (УФ) – 200-400 нм, видимий – 400-700 нм, інфрачервоний (ІЧ) –  $> 700$  нм. Кожна однорідна система має властивість вибірково поглинати випромінювання певної довжини хвилі. Найкраще це спостерігається на системах, поглинаючих випромінювання видимої ділянки спектру. Колір будь-якого забарвленого розчину є додатковим до кольору випромінювання, що поглинається.

Фотометричне визначення речовин (іонів) у розчинах складається з **двох етапів**:

1. Проведення хімічної реакції, мета якої – переведення досліджуваного компоненту в забарвлену речовину, що поглинає електромагнітне випромінювання певної довжини хвилі. Для цього до розчину компоненту, який визначають, додають певний реагент, що утворює з компонентом забарвлену речовину (за хімічною природою, як правило, це або комплексна сполука, або продукт окислювально-відновної реакції).

2. Вимірювання інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання (світлопоглинання) забарвленим розчином.

Вимірювання світлопоглинання можна виконати різними методами:

а) **колориметричний метод** базується на візуальному порівнянні кольору (інтенсивності забарвлення) розчину, що досліджують, із кольором (інтенсивністю забарвлення) серії стандартних розчинів з відомою концентрацією. При цьому забарвлений розчин поглинає суцільне випромінювання немонохроматичної видимої ділянки спектру;

б) **спектрофотометричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності монохроматичного світла в УФ-, видимому чи ІЧ-діапазонах спектру;

в) **фотоелектроколориметричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності світлопоглинання забарвленим розчином видимої частини спектру за допомогою приладів із спрощеним способом монохроматизації - фотоелектроколориметри (ФЕК, ЛМФ).

### Головний закон світлопоглинання

Практичне застосування фотометричного методу визначення концентрації речовин (іонів) у розчинах ґрунтується на **головному законі світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера**.

При проходженні монохроматичного світла з інтенсивністю ( $I_0$ ) крізь шар однорідного розчину з товщиною ( $\ell$ ) і концентрацією поглинаючих світло часток ( $C$ ) частина світла поглинається ( $I_{\text{погл.}}$ ), розсіюється ( $I_{\text{розс.}}$ ) та відбивається від стінок посуду ( $I_{\text{відб.}}$ ), тому інтенсивність світла, що пройшло ( $I$ ), менша, ніж  $I_0$ , тобто

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I_{\text{розс.}} + I_{\text{відб.}} + I.$$

Величини  $I_{\text{розс.}}$  і  $I_{\text{відб.}}$  достатньо малі (у порівнянні з  $I_{\text{погл.}}$ ), тому їх значеннями можна знехтувати. Тоді

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I.$$

Зменшення інтенсивності світла, що проходить крізь розчин, підкоряється закону Бугера –Ламберта- Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C \ell}, \quad (1)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;

$I$  – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар розчину;

$\epsilon$  - молярний коефіцієнт поглинання або молярний коефіцієнт екстинції, л/ моль•см, що характеризує власні властивості речовини поглинати світло певної довжини хвилі, залежить від природи речовини, довжини хвилі, температури й не залежить від концентрації;

$C$  – молярна концентрація поглинаючої речовини, моль/л;

$\ell$  - товщина поглинаючого шару (товщина кювети), см.

У логарифмічній формі рівняння (1) має вигляд

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\epsilon C \ell \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C \ell. \quad (2)$$

Здатність розчинів пропускати монохроматичне світло характеризується **коефіцієнтом пропускання** або просто **пропусканням (Т)** і розраховується як

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{у долях}) \quad \text{або} \quad \text{в процентах} \quad \tau = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Здатність розчинів поглинати світло характеризується **оптичною густиною (D)** і розраховується як

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (4)$$

Беручи до уваги рівняння (2) і (4), отримуємо рівняння закону Бугера-Ламберта- Бера у формі, придатній для практичного застосування

$$D = \epsilon C \ell. \quad (5)$$

***Закон Бугера-Ламберта-Бера: оптична густина розчину з певною товщиною поглинаючого шару прямо пропорційна концентрації розчину.***

Графічно залежність  $D$  від  $C$  має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

Закон Бугера-Ламберта-Бера придатний для застосування при виконанні таких умов і обмежень:

1. Світло повинно бути монохроматичним, а його потік паралельним.
2. Закон придатний тільки для розбавлених розчинів ( $< 0,01M$ ).
3. Температура вимірювань має бути незмінною.
4. При певній довжині хвилі повинні поглинати тільки частки одного виду, тобто при зміні концентрації, в розчині не повинні проходити побічні реакції (гідроліз, дисоціація, асоціація, тощо), які призводять до паралельного утворення продуктів, що поглинають світло.

### **Практичне вимірювання поглинання світла**

Вимірювання пропускання  $\tau$  або поглинання ( $D$ ) проводять за допомогою абсорбційних приладів – фотоелектроколориметрів (ФЕК і ЛМФ) у видимій частині спектру і спектрофотометрів – у УФ-, видимій - і- ІЧ - частинах спектру. Ці прилади мають схожу конструкцію і відрізняються тільки способом монохроматизації. Головними конструктивними вузлами цих приладів є:

1. **Джерело випромінювання.** Залежно від робочого діапазону приладів і цілей дослідження розрізняють наступні джерела випромінювання:

- а) лампа розжарювання – застосовується в діапазоні хвиль 350-3500 нм;
- б) воднева лампа – застосовується в діапазоні хвиль 220-350 нм.

2. **Система лінз** – потрібні для створення паралельності потоку випромінювання.

3. **Дзеркала.**

4. **Монохроматор** – пристрій для вибіркового виділення потоку світла певної довжини хвилі (монохроматизація). У фотоелектроколориметрах для



монохроматизації використовують скляні абсорбційні **світлофільтри**, що здатні вибірково пропускати випромінювання досить вузької ділянки спектру ( $\lambda \pm 20 - 40$  нм). У спектрофотометрах використовують монохроматори, які дають більш високий ступінь монохроматизації ( $\lambda \pm 0,5 - 2$  нм), - це диспергуючі призми або дифракційні ґратки.

5. **Кювета.** При роботі у видимій і ближній ІЧ - частинах спектру всі оптичні деталі й кювети скляні. При роботі в УФ- частині спектру застосовують кварцову оптику і кювети.

6. **Призма.**

7. **Фотоелемент (приймач випромінювання)** – використовується для перетворення енергії світла на електричну енергію. Це металева пластина, на яку напиляють шар напівпровідника (селен, сірчисте срібло). Потік світла, що падає на фотоелемент, збуджує в ньому електричний струм (фотострум). Сила фотоструму пропорційна інтенсивності потоку світла.

8. **Прилад-індикатор (міліамперметр)** – для реєстрації фотоструму. Шкала міліамперметра градуйована в одиницях пропускання  $\tau$ .

Вимірювання пропускання  $\tau$  абсорбційними приладами ґрунтується на порівнянні сигналу від розчину, що досліджується, з сигналом від розчину, світлопоглинання якого дорівнює нулю (розчин порівняння).

В залежності від способу вимірювання розрізняють одно – і двопроменеві прилади. На рис.1 наведена принципова оптична схема однопроменевого фотоелектроколориметра ЛМФ-72.

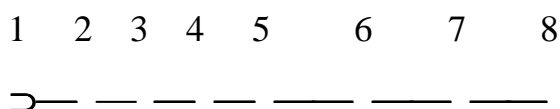


Рис. 1 - Оптична схема фотоелектроколориметра ЛМФ-72М:  
1- джерело світла, 2 - система лінз; 3 - дзеркала; 4 - світлофільтр; 5 - кювета;  
6 - призма; 7 - фотоелемент; 8 - прилад-індикатор (міліамперметр)

## Принцип вибору світлофільтра

При вимірюванні світлопоглинання надзвичайно важливим є правильний вибір світлофільтра. Кожен світлофільтр має власну криву пропускання  $\tau = f(\lambda)$  (рис.2) і характеризується двома сталими для кожного світлофільтра параметрами (вказуються в паспорті світлофільтра): а)  $\lambda_{\text{ef}}$  – ефективна довжина хвилі, при якій пропускання максимальне ; б)  $(\lambda_1 - \lambda_2)$  - полуширина пропускання – це інтервал хвиль, при якому пропускання світла дорівнює 50%.

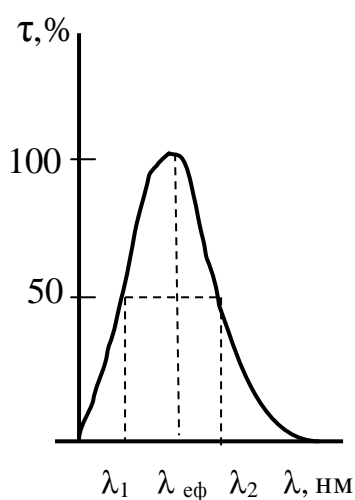


Рис. 2 - Спектр пропускання світлофільтра

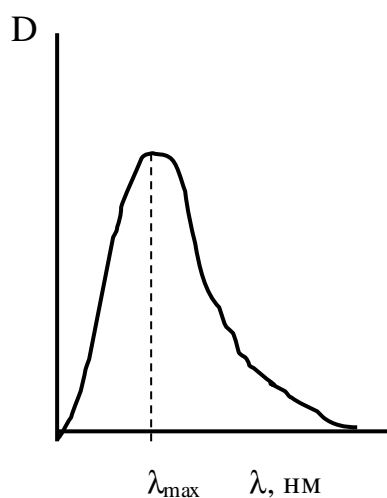


Рис. 3 - Спектр поглинання розчину

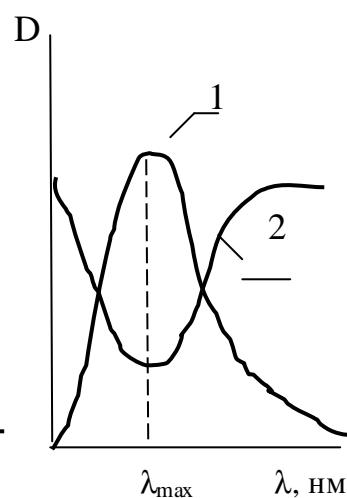


Рис. 4 - Спектри поглинання: 1 - розчин; 2 - світлофільтр

Кожна речовина характеризується своїм спектром поглинання  $D = f(\lambda)$ -рис. 3. Положення максимуму спектру поглинання ( $\lambda_{\text{max}}$ ), характер і вигляд спектру є важливими оптичними характеристиками речовини. У забарвлених речовин  $\lambda_{\text{max}}$  лежить у видимій частині спектру.

**Принцип вибору світлофільтра:** світлофільтр для кожного розчину вибирають таким чином, щоб максимальне поглинання розчином речовини (D) співпадало з максимальним пропусканням ( $\tau$ ) чи мінімальним поглинанням (D) світла цієї ж довжини хвилі світлофільтром (рис.4)

### **Умови і застереження при проведенні фотометричних вимірів**

При проведенні фотометричних вимірів потрібно дотримуватися певних умов і застережень:

- кювети повинні бути чистими, зовнішні стінки сухими; до робочої поверхні кювети (нижче рівня розчину) не можна доторкатися пальцями; перед заповненням кювети обов'язково прополіскують розчином, що досліджують;
- кювети заповнюють до такого рівня, щоб увесь потік випромінювання проходив крізь шар розчину;
- кювети встановлюють у кюветну камеру завжди однаковою способом – щоб уникнути помилок, пов'язаних з розсіюванням і віддзеркалюванням світла;
- вимірювання виконують тільки при щільно закритій кришці кюветної камери;
- товщину кювети вибирають таким чином, щоб значення оптичної густини, яку вимірюють, вкладалося в оптимальний інтервал 0,1-1,0. Оскільки  $D = \epsilon C \ell$ , то збільшення товщини кювети ( $\ell$ ) відповідно призводить до зростання чутливості визначення  $D$ . Однак, кювети повинні мати товщину не більшу за 5 см, бо із зростанням товщини збільшуються втрати світла на розсіювання.

### **Проведення вимірів на приладі ЛМФ-72 М**

Загальний вигляд лабораторного фотометра ЛМФ-72М показано на рис. 5.

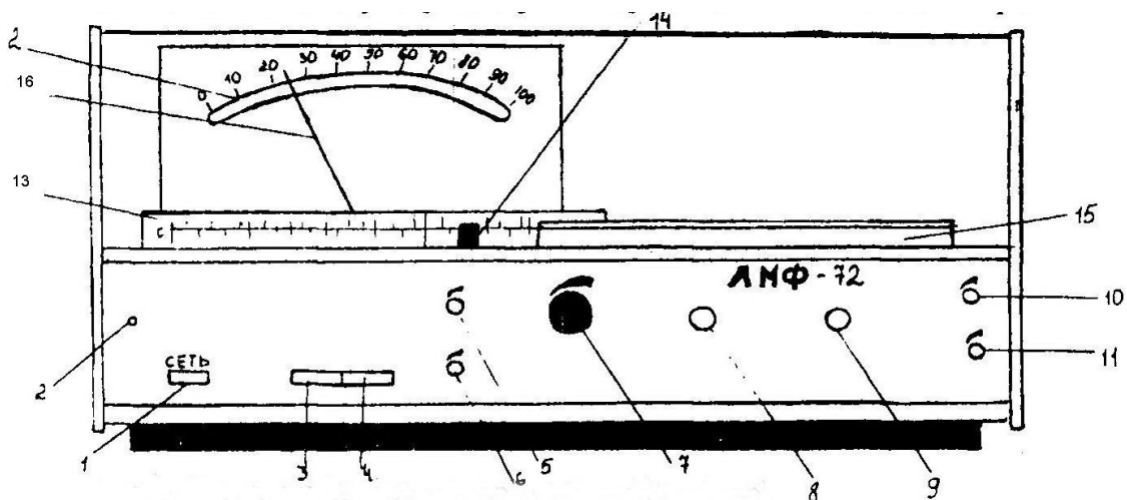


Рис. 5 - Загальний вигляд фотометра ЛМФ-72 М:

- 1- кнопка включення;
- 2- індикатор включення;
- 3- кнопка включення режиму "Флуориметрія";
- 4- кнопка включення поширювача шкали;
- 5- ручка точного встановлення нуля ("Встановлення нуля, точно");
- 6- ручка грубого встановлення нуля ("Встановлення нуля, грубо");
- 7- ручка встановлення шкали (Встановлення "100");
- 8- ручка переключення роду робіт ("Рід роботи");
- 9- ручка переміщення кювет;
- 10- ручка точного встановлення чутливості ("Чутливість, точно");
- 11- ручка грубого встановлення чутливості ("Чутливість, грубо");
- 12- шкала мікроамперметра;
- 13- номограма для перерахунку пропускання  $\tau$  в оптичну густину D;
- 14- щілина для встановлення світлофільтра;
- 15- кришка кюветної камери.

### Підготовка приладу до роботи

1. Включити прилад (рис.5) і прогріти його протягом 30 хв.
2. Встановити потрібний світлофільтр так, щоб його дзеркальна поверхня була з лівого боку.

3. Перекрити оптичний канал, для цього ручку 8 "Рід роботи" висунути до упору на себе.
4. Ручку 6 "Встановлення 0, грубо" обертанням за годинниковою стрілкою, а ручки 10 і 11 "Чутливість, грубо" точно обертанням проти годинникової стрілки вивести в крайні ліві положення.
5. Встановлення нуля – ручкою 5 "Встановлення нуля, точно" стрілку приладу встановити на нуль.
6. Встановлення 100 – ручку 8 "Рід роботи" засунути до упору від себе ручкою 7 "Встановлення 100" стрілку приладу встановити на позначку 100.
7. Натиснути кнопку 4 "Розширювач шкали" і ручкою 6 "Встановлення нуля, грубо" встановити стрілку приладу на позначки 20 або 25.
8. Ручками 10 і 11 "Чутливість, грубо" встановити стрілку приладу на позначку 100.

### **Вимірювання пропускання розчинів**

*Маніпулювання при встановленні чи вийманні кювет з кюветної камери проводять тільки коли стрілка приладу встановлена на нулі, тобто оптичний канал перекрито – в супротивному випадку фотоелемент приладу може згоріти.*

1. Робота проводиться при вимкнених кнопках "Розширювач" і "Флорометрія".
2. У кюветну камеру ( ручка 8 "Рід роботи" засунута до упору (прилад показує нуль) встановлюють дві кювети – одна кювета з досліджуваним розчином (правий утримувач), друга – з розчином порівняння – лівий утримувач.
3. За кюветою порівняння виставляють спочатку нуль, а потім - 100.
4. Ручкою переміщення кювет, кювету з розчином, який досліджують, вводять до оптичного каналу і за шкалою приладу визначають пропускання розчину  $\tau$ .

5. За номограмою, що закріплена на приладі, переводять пропускання  $\tau$  в оптичну густину  $D$ , або розраховують її за формулою  $D = \lg \frac{1}{T}$ .

### Способи визначення концентрації речовин

#### 1. Метод градуювального (калібрувального) графіка

- готують 4-6 стандартних (еталонних) розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини  $C$  ;
- при певних світлофільтрі й товщині кювети вимірюють оптичну густину кожного стандартного розчину відносно розчину порівняння, а також розчину, який досліджують ( $D_x$ );
- для стандартних розчинів будують градуювальний графік залежності оптичної густини від концентрації  $D=f(C)$  (рис. 6) і за  $D_x$  знаходять  $C_x$  .

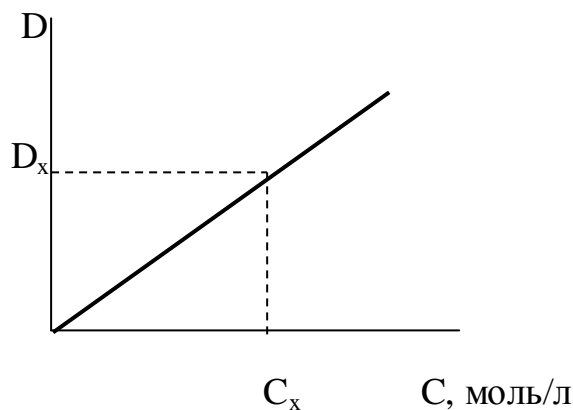


Рис. 6 - Градуювальний графік

**Примітка.** Як розчин порівняння можна використовувати:

- розчинник (наприклад, дистильована вода);
- розчинник з реактивами, окрім компоненту, що визначають;
- досліджуваний розчин без реагентів.

Інтервал концентрацій стандартних розчинів має бути таким, щоб концентрація розчину, який досліджують, знаходилася в його середині, а

значення оптичної густини було в межах 0,1-1,0 ( менше помилка, максимальне відтворення).

## 2. Метод порівняння оптичної густини стандартного розчину ( $D_{CT}$ ) і розчину, який досліджують ( $D_x$ )

Цей метод розрахунку концентрації речовин застосовується лише тоді, коли відомо, що закон Бугера-Ламберта-Бера виконується безперечно:

- проводять вимір оптичної густини стандартного розчину ( $D_{CT}$ ) і розчину, який досліджують ( $D_x$ ):

$$D_{CT} = \epsilon C_{CT} \ell$$

$$D_x = \epsilon C_x \ell$$

Якщо  $\ell = \text{const}$  і  $\epsilon = \text{const}$ , то

$$\frac{D_{CT}}{D_x} = \frac{C_{CT}}{C_x} \Rightarrow C_x = \frac{D_x \cdot C_{CT}}{D_{CT}} .$$

## 3. Метод домішок

Цей метод застосовують для врахування впливу домішок:

- визначають оптичну густину ( $D_x$ ) розчину речовини з концентрацією  $C_x$ ;
- додають до розчину відому кількість цієї ж речовини ( $C_{x+CT}$ ) і знову визначають оптичну густину ( $D_{x+CT}$ ).

Оптична густина розчину, який досліджують,

$$D_x = \epsilon C_x \ell .$$

Оптична густина розчину із стандартною домішкою

$$D_{x+CT} = \epsilon (C_x + C_{CT}) \ell .$$

Тоді

$$\frac{D_x}{D_{x+CT}} = \frac{C_x}{C_x + C_{CT}} \Rightarrow C_x = \frac{D_x C_{CT}}{D_{x+CT} - D_x} .$$

## ***Лабораторна робота № 1. Визначення каламутності води***

**Проробити такі питання (див. с. 4-15):** фотометричний метод аналізу. Головний закон світлопоглинання. Принцип вибору світлофільтра. Способи визначення концентрації фотометричним методом, принципова схема фотоелектрокалориметру.

### **1.1. Самостійна підготовка**

1. Якими речовинами може бути зумовлена каламутність природної води?
2. Які методи використовують для визначення каламутності води?
3. У чому різниця між нефелометричним і фотометричним методами аналізу?
4. Через який час після відбирання проби потрібно визначати її каламутність?
5. В яких одиницях вимірюється каламутність води?

Каламутність води зумовлена наявністю в ній грубодисперсних і колоїдних речовин неорганічного та органічного походження. Причиною каламутності поверхневих вод є, насамперед, мули, гідроксиди заліза та алюмінію, органічні колоїди і різноманітні мікроорганізми та планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена головним чином наявністю в них нерозчинних мінеральних речовин. Проби води для визначення каламутності відбирають за ГОСТ 4079-49, 2474-82.

Згідно з ГОСТ 2874-82 каламутність питної води – не більше 1,5 мг/л.

Визначення каламутності базується на можливості використанні закону Бугера-Ламберта-Бера для безкольорових суспензій або білих золів, коли зменшення інтенсивності світла зумовлено домінуючим впливом опалесценції (світлорозсіювання) від завислих часток, тоді як у кольорових розчинах домінуючий вплив має поглинання світла. Придатність закону Бугера-Ламберта-Бера перевіряється графічно - залежність оптичної густини розчину  $D$  від концентрації завислих речовин  $C$  (мг/л) повинна бути лінійною.



## 1.2. Робота в лабораторії

### Прилад, посуд і реактиви:

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М
2. Зелений світлофільтр ( $\lambda = 530$  нм).
3. Кювети (5-10 см).
4. Градуїрована піпетка місткістю 10 мл.
5. Мірні колби місткістю 100 мл - 6 шт.
6. Головна стандартна суспензія каоліну, що містить 100 мг зависі каоліну в 1 л.

### Проведення роботи

**1. Вибір світофільтра.** Вимірювання проводять зеленим світофільтром  $\lambda = 530$  нм. Практично проводять вимір пропускання  $T$  розчину на фотоелектроколориметрі ЛМФ-72М (див. с. 11-14).

**2. Приготування стандартних розчинів.** Для приготування робочих стандартних розчинів використовують основну стандартну суспензію каоліну, що містить 100 мг зависі каоліну в 1 л розчину.

Для приготування робочих стандартних розчинів в 6 мірних колю місткістю 100 мл послідовно вміщують 0,3; 0,5; 1; 2; 3; 5 мл основної стандартної суспензії, та доводять об'єм розчину до 100 мл дистильованою водою. Для кожного робочого стандартного розчину виміряють на фотоелектроколориметрі пропускання  $T$  і по номограмі визначають оптичну густину  $D$ . Для цього використовують кювету товщиною 5-10 см та зелений світофільтр ( $\lambda = 530$  нм). Розчином порівняння може бути дистильована вода (якщо розчин мутний, але незабарвлений) або фільтрат (якщо вода забарвлена). Отримані дані заносять до таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати вимірів і обчислень

№ з/п	Об'єм стандартної суспензії $V_{cc}$ , мл	Концентрація стандартної суспензії $C_{cc}$ , мг/л	Пропускання $T$	Оптична щільність $D$

Знайдені значення оптичної густини робочих суспензій ( $D$ ) і відповідні їм каламутності (мг/л) використовують для побудови градуйованого графіка.

**3. Визначення каламутності у досліджуваній воді.** Оптичну густину води ( $D_x$ ), яку досліджують, вимірюють при тих же умовах, що й оптичну густину робочих суспензій. За градуйовальним графіком знаходять каламутність води ( $C_x$ ).

*Примітка. Для того, щоб уникнути помилок при вимірюванні оптичної густини розчинів, усі стандартні розчини і проба води, яку досліджують, перед вміщенням у кювету треба ретельно збовтувати!*

## ***Лабораторна робота № 2. Визначення поверхнево-активних речовин (ПАР) у воді***

### **2.1. Самостійна робота**

**Проробити такі питання (див. 4-15):** фотометричний метод аналізу. Головний закон світлопоглинання. Класифікація поверхнево-активних речовин (ПАР). Поняття про екстракцію, екстрагенти, застосування екстракції.

#### **Виконати вправи**

1. При визначенні ОП-7 у воді 20 мл розчину роданокобальта і 20 мл стічної води збовтували з 5 мл хлороформа. Отриманий екстракт фотометрували: його оптична густина була 0,6, а після очищення води від ОП-7 – 0,2. Визначити концентрацію ОП-7 у стічній воді до і після очищення, якщо відомо, що для побудови градууювального графіка були використанні такі дані: об'єм стандартного розчину

ОП-7 (1г/ л), в мл	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0.
оптична густина	0,07	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70.

Розрахуйте ефективність видалення ОП-7 із стічної води.

### **2.2. Загальні положення**

**Поверхнево-активні речовини (ПАР)** – це речовини, здатні адсорбуватися на поверхні розподілу фаз і знижувати їх поверхневий натяг. ПАР сприяють змочуванню тіл водою, впливають на стійкість суспензій емульсій і пін, мають високу миючу дію. Тому їх використовують як миючі засоби, стабілізатори водяних дисперсій, пластифікатори у виробництві пластмас, будматеріалів тощо. Внаслідок широкого використання ПАР майже в усіх галузях народного господарства та у побуті, вони знаходяться в природних, господарсько-побутових і промислових стічних водах. Присутність

ПАР у стічних водах перешкоджає біологічному очищенню води, уповільнює відстоювання, псує органолептичні якості води, збільшує її токсичність.

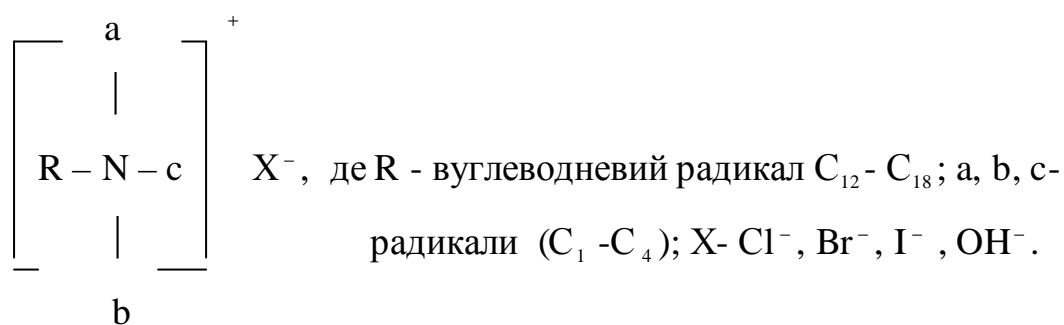
Поверхнево-активні речовини мають дифільну будову, тобто молекула ПАР одночасно має як гідрофобну, так і гідрофільну групи. Як гідрофобні групи переважно виступають вуглеводневі радикали з 10-18 атомами вуглецю. До гідрофільних груп відносяться – COOH, -COONa, - SO<sub>3</sub>Na, - OH, - NH<sub>2</sub>. Якщо гідрофобні групи не розчиняються у воді та намагаються "відштовхнутися" від неї, то гідрофільні, навпаки, легко взаємодіють з нею.

За типом походження розрізняють природні ПАР і синтетичні ПАР (СПАР).

За типом утворення у розчинах часток ПАР поділяють на аніоноактивні, катіоноактивні та неіоногенні.

**Аніоноактивні ПАР** дисоціюють у водних розчинах на великі за розміром органічні аніони, що зумовлюють поверхневу активність розчинів, та малі катіони, які впливають на ступінь розчинності ПАР. Прикладом аніоноактивних ПАР можуть бути солі вищих карбонових (RCOO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) і сульфокислот (RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>), складні ефіри вищих спиртів і сірчаної кислоти (ROSO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sup>+</sup>) або їх солі (ROSO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>); R- вуглеводні радикали (C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-). Аніоноактивні ПАР складають 2/3 з усіх ПАР, що виробляють у світі.

**Катіоноактивні ПАР** дисоціюють у водних розчинах на великі за розміром органічні катіони, що зумовлюють поверхневу активність розчинів, та малі неорганічні аніони. Прикладом може бути гідроксид або галогенід тетраалкіламонію з різними алкільними групами



Катіоноактивні ПАР – токсичні речовини, тому їх використовують значно менше, ніж інші види ПАР,

**Неіоногенні ПАР** – похідні поліоксиетиленів  $R-O(-CH_2-CH_2-O)_nH$  у воді не дисоціюють. Поліоксиетиленові ефіри алкіл фенолів- найбільш поширена група неіоногенних ПАР- це миючі засоби ОП-4, ОП-7, ОП-10.

### 2.3. Фотометричне визначення неіоногенних ПАР

Для стічних вод, які вміщують неіоногенні ПАР (НПАР) у кількості меншій за 0,2 мг/л, застосовують метод визначення НПАР, що базується на взаємодії НПАР з йодом і хлоридом барію.

#### Прилади, посуд і реактиви:

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М.
2. Світлофільтр № 5.
3. Кювети товщиною 10 мм
4. Піпетки місткістю: на 5 мл – 1 шт., на 10 мл – 1 шт.
5. Мірна колба місткістю 25 мл – 7 шт.
6. Мірна колба місткістю 100 мл – 2 шт.
7. Мірна колба місткістю 1 л – 1 шт.
8. Конічна колба місткістю 250 мл – 2 шт.
9. **I розчин реагентів** - готують шляхом розчинення 12,7 г  $I_2$  і 25 г КІ у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л.
10. **II розчин реагентів** - готують шляхом змішування 100 мл розчину  $HSCl$  (1:4) із 100 мл 10%-ного розчину  $BaCl_2$  у співвідношенні 1:1.
11. Стандартний розчин НПАР- 0,01 г/л.

## Методика визначення

1. Приготування **робочого розчину** реагентів: I і II розчини реагентів зливають у співвідношенні 1:3.

2. Приготування робочих розчинів НПАР і побудова градуювального графіка.

До 6 мірних колб на 25 мл послідовно вносять 1, 3, 5, 7, 10, 12 мл стандартного розчину НПАР (0,01 г/л), додають до кожного розчину по 1,5 мл робочого розчину і доводять об'єм до 25 мл. При цьому утворюються розчини з концентрацією НПАР 0,0004; 0,0012; 0,002; 0,0028; 0,004 і 0,0048 г/л. Кожний розчин витримують 20 хв. і вимірюють його оптичну густину (D), для цього використовують світлофільтр № 5 і кювету товщиною 10 мм. Вимірювання проводять відносно кювети порівняння, в якій міститься розчин з усіма реагентами, окрім НПАР. Згідно з отриманими даними будують градуювальний графік у координатах D – C (г/л).

3. **Визначення НПАР у стічній воді.** До мірної колби на 25 мл піпеткою послідовно вносять 1,5 мл робочого розчину реагентів (див. пункт 1) і 1-23 мл (залежно від вмісту НПАР у воді) проби досліджуваної води і доводять до позначки дистильованою водою, збовтують і витримують 20 хв. Далі фотометрують при тих же умовах, що в пункті 2.

За градуювальним графіком визначають вміст НПАР (г/л). Концентрацію НПАР у стічній воді розраховують за формулою

$$C_x = \frac{0,01 \cdot a \cdot 1000}{V} \quad (\text{мг/л}),$$

де  $a$  - кількість НПАР, що визначили згідно з графіком, г/л.

$V$  - об'єм проби, що взяли для аналізу, мл.

***Гранично допустима концентрація НПАР у воді водоймищ 0,1 мг/л.***

## 2.4. Фотометричне визначення аніонних ПАР (АПАР)

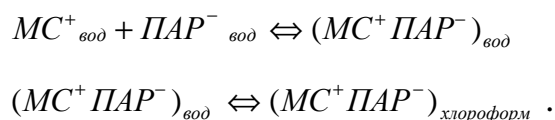
### Прилади, посуд і реактиви:

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М.
2. Світлофільтр червоний ( $\lambda = 650$  нм).
3. Кювети товщиною 30 мм.
4. Ділильні лійки місткістю 200-250 мл.
5. Піпетки місткістю 2, 5, 10, 15, 25 мл.
6. Мірні колби місткістю 25 мл, 100 мл і 1 л.
7. Фосфатний буферний розчин - готують розчиненням 10 г  $Na_2HPO_4$  у 900 мл дистильованої води і додають 1Н розчин до рН 10, об'єм розчину доводять до 1 л.
8. Нейтральний розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 1л дистильованої води.
9. Кислий розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 500 мл дистильованої води, додають 6,5 мл концентрованої сірчаної кислоти і доводять об'єм до 1 л.
10. Хлороформ (ч.д.а.).
11. Лаурилсульфонат натрію, стандартний розчин

**Головний розчин.** У колбі на 1 л розчиняють 1,0000 г лаурилсульфату натрію в дистильованій воді, додають 1 мл хлороформу і доводять об'єм до 1 л.

**Робочий розчин.** Розбавляють 10,0 мл головного розчину дистильованою водою до 1000 мл; він завжди повинен бути свіжоприготовленим; 1 мл розчину містить 1,0000 мг лаурилсульфонату натрію.

Визначення базується на здатності аніонів ПАР<sup>-</sup> утворювати з катіонами барвника метиленової сині (МС<sup>+</sup>) розчинні в хлороформі комплекси, які мають інтенсивний синій колір:



Сама метиленова синь у хлороформі не розчиняється. Метод достатньо чутливий. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу становить  $2,31 \cdot 10^4$ .

Визначенню АПАР заважають сульфіді, сульфіти та інші відновники, які відновлюють метиленову синь. Їх впливу можна запобігти попереднім окисленням пероксидом водню. Заважає також великий вміст хлоридів, нітратів, роданідів та білків. Впливу цих речовин можна позбутися, якщо екстрагувати комплекс з лужного середовища при  $\text{pH}=10$ . Дуже заважають визначенню катіоноактивні поверхневоактивні сполуки, які утворюють з аніонами ПАР безбарвні й стійкі солі. Останні погано розчиняються у воді, але досить добре розчинні у хлороформі. Катіонні ПАР можна вилучити, пропускаючи досліджувану воду через колонку з катіонітом.

### **Методика визначення**

При вмісті АСПАР менше 0,8 мг/л беруть об'єм проби 250 мл; 0,8-2 мг/л – 100 мл; 2-4 мг/л – 50 мл. Якщо об'єм проби менше 100 мл, його доводять до 100 мл дистильованою водою.

1. Відібрану порцію проби переносять у ділильну лійку місткістю 500 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину з  $\text{pH}$  10 на кожні 100 мл проби і 5 мл нейтрального розчину метиленової сині та 15 мл хлороформу. Обережно збовтують 2 хв.

2. Після розшарування фаз зливають шар хлороформу в іншу ділильну лійку, до якої попередньо налили 100 мл дистильованої води і 5 мл кислого розчину метиленової сині. Вміст другої лійки збовтують протягом 2 хв. і після розшарування фаз зливають нижній хлороформний шар крізь маленьку лійку, в яку попередньо вміщують тампон просоченої хлороформом вати, в мірну колбу місткістю 50 мл.

3. У першу лійку наливають ще 10 мл хлороформу і повторюють наведені в п.1 і 2 операції. Екстракцію проводять ще раз порціями хлороформу по 10 мл і 5 мл. Усього в мірній колбі має зібратися близько 40 мл хлороформних



екстрактів. Вміст колби доводять до позначки на 50 мл хлороформом і перемішують.

4. Вимірюють оптичну густину хлороформного екстракту ( $D_x$ ) у кюветі з товщиною шару 3 см відносно кювети порівняння з дистильованою водою. Виміри проводять з червоним світлофільтром при довжині хвилі 650 нм.

5. Приготування розчинів АПАР для побудови градувального графіка: відбирають 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 мл стандартного розчину АПАР (лаурилсульфонату натрію) з концентрацією 0,01 мг/мл, розбавляють кожну порцію водою до 100 мл, що відповідає вмісту лаурилсульфонату відповідно 0,2-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 мг/л, і продовжують аналіз як відзначено в п.1-3. Для кожного робочого розчину вимірюють оптичну густину і будують градувальний графік у координатах  $D - C$  (мг/л).

Концентрацію АПАР, мг/л ( $C_x$ ) обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{C \cdot V_{\text{екстр}}}{V},$$

де  $C$  – кількість АПАР, знайдена за градувальним графіком, мг/л;  $V_{\text{екстр}}$  – об'єм хлороформного екстракту, мл;  $V$  – об'єм проби води, мл.

Гранично допустима концентрація АПАР у воді водоймищ - 0,5 мг/л.

**Примітка.** Після визначень усі хлороформні екстракти збирають і зберігають для подальшого використання.

### Контрольні питання

1. Що являють собою аніоноактивні СПАР?
2. На чому ґрунтується визначення АСПАР у воді?
3. Що таке екстракція та екстрагент?

### Список літератури

1. Унифицированные методы анализа воды.- М., Химия, 1971.- С.348-350.
2. Методы определения вредных веществ в воде водоемов / под ред. А.П. Шицковой.- М.: Медицина, 1981.- С. 339-342.
3. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды.- Киев: Наукова думка, 1980.- С. 456.

## **Лабораторна робота № 3. Визначення вмісту міді (II) у воді**

### **3.1. Самостійна робота**

**Проробити такі питання (див. с. 4-15):** фотометричний метод аналізу. Вибір світлофільтрів. Головний закон світлопоглинання. Способи визначення концентрації речовин фотометричним методом. Принципова схема фотоелектроколориметра.

#### **Виконати вправи**

1. Переведіть дані вимірювання пропускання в оптичну густина: а) 22,2%; б) 52,5%; в) 79,6%.

2. Пропускання розчину  $KMnO_4$  з концентрацією 5 мкг/см<sup>3</sup> при 520 нм дорівнює 0,400. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання  $KMnO_4$ , якщо товщина кювети 2 см.

3. Коефіцієнт молярного поглинання комплексної сполуки алюмінію з аліزاریном дорівнює  $1,6 \cdot 10^3$  л/моль·см при  $\lambda = 485$  нм. Яку кювету потрібно взяти для фотометрування, щоб оптична густина розчину була не менше 0,3 при вмісті алюмінію  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Присутність міді в підземних водах пов'язана із складом гірських порід. У поверхневих водах мідь присутня внаслідок забруднення їх стічними водами хімічних і металургійних підприємств. Джерелом міді у воді також може бути корозія мідних трубопроводів і споруд для охолодження води при зворотних системах водопостачання. У питних та поверхневих водах зустрічається мідь, внесена альгіцидними препаратами, що знищують водорості.

Мідь знаходиться у воді у вигляді катіонів  $Cu^{2+}$  або зв'язаною у вигляді комплексів – мідноціаністих чи міднотартратних. У нерозчинній формі мідь зустрічається у вигляді сульфідів, гідроксидів, карбонатів тощо.

Пробу води, що містить мідь, консервують додаванням 5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л, що заважає адсорбції міді на стінках посуду, в якому зберігається проба. Консервація проби особливо необхідна, якщо вміст міді становить 1 мг/л і менше.

Згідно з ГОСТ 2874-82 для питної води вміст міді повинен бути  $\leq 0,1$  мг/л.

Метод визначення міді у воді ґрунтується на утворенні комплексних сполук міді з аміаком, що мають синьо-фіалковий колір. Взаємодія іонів міді має ступеневий характер:



Оскільки стійкість комплексів, які утворюються, мало відрізняється одна від одної, то в розчині буде знаходитися суміш аміакатів міді, кількісне співвідношення яких залежить від концентрації аміаку.

### 3.2. Робота в лабораторії

#### Прилади, посуд і реактиви

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72М.
2. Набір світлофільтрів.
3. Мірні колби місткістю 50 мл.
4. Бюретка місткістю 25 мл.
5. **Робочий розчин солі міді**, що вміщує 1 мг міді в 1 мл розчину: наважку 3,931 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  г (ч.д.а.) розчиняють у 25 мл 2М розчину  $H_2SO_4$  і доводять об'єм розчину до 1 л дистильованою водою.
6. Сірчана кислота, 2М розчин.
7. Аміак, 5%-ний розчин.

## Проведення роботи

**1. Вибір світлофільтра.** Готують інтенсивно забарвлений розчин міді. Для цього до мірної колби на 50 мл наливають 15 мл робочого розчину  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , додають 10 мл 5%-ного розчину аміаку і дистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Отриманий розчин через 10 хв. фотометрують відносно розчину порівняння (дистильована вода) з усіма світлофільтрами по черзі. Придатним для вимірів є той світлофільтр, при використанні якого отримають найбільшу оптичну густину.

*Про те, як практично проводять вимірювання пропускання розчину  $T$  на фотоелектроколориметрі ЛМФ-72М (див. с.11-14).*

**2. Приготування стандартних розчинів.** Готують серію з 6 стандартних розчинів. Для цього у 6 мірних колб на 50 мл послідовно вміщують 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 і 15 мл робочого розчину  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , додають до кожної по 10 мл 5%-ного розчину аміаку і доводять об'єм розчину до 50 мл дистильованою водою. Утворюються розчини з концентраціями: 50, 100, 150, 200, 250, 300 мг/л. Через 10 хв. розчини фотометрують відносно кювети порівняння (дистильована вода) з вибраним світлофільтром. Отримані дані  $\tau$ ,  $D$  і  $C$  занотовують до таблиці 2.

Таблиця 2 – Результати вимірів і обчислень

$C$ , мг/л	$T$	$D$

Згідно з цими даним будують калібрувальний графік у координатах  $D=f(C)$ .

**3. Визначення вмісту міді (III) у воді.** У колбу на 50 мл вміщують 10 мл води, яку досліджують, додають 10 мл 5%-ного розчину аміаку і доводять до позначки дистильованою водою. Через 10 хв. фотометрують. Вміст міді знаходять за калібрувальним графіком.

### Контрольні питання

1. Виведіть закон Бугера-Ламберта-Бера в експоненційній формі.
2. Яка розмірність величин  $T, D, \epsilon, C$ ?
3. Які умови і обмеження використання закону Бугера-Ламберта-Бера?
4. Як визначають концентрації речовин фотометричним методом?
6. Які прилади використовують у фотометрії?

### Список літератури

1. Практикум по физико-химическим методам анализа /Под ред. Петрухина О.М./.- М.: Химия.- С. 68.

### *Рефрактометричний метод аналізу (рефрактометрія)*

**Рефрактометрія** – це оптичний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, який є сталою величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою.

При падінні променя світла на межу розподілу двох прозорих середовищ відбувається часткове відбиття світла від поверхні розподілу і часткове поширення світла в іншому середовищі (рис. 7).

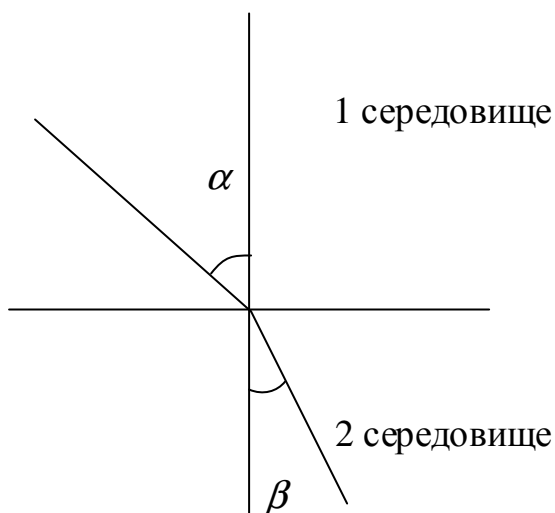


Рис. 7 - Заломлення світла на межі двох середовищ

Світло як електромагнітне випромінювання при проходженні крізь будь - яке середовище взаємодіє з частками речовини і змінює свою швидкість (найбільша швидкість світла у вакуумі  $= 3 \cdot 10^{10}$  см/с). Тому напрям променя світла в іншому середовищі змінюється відповідно до закону заломлення:

$$n_{2-1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad (1)$$

де  $n_{2-1}$  – відносний показник заломлення другого середовища відносно першого;  $\alpha$  - кут падіння;  $\beta$  - кут заломлення.

Показник заломлення відносно вакууму має назву **абсолютного показника заломлення**. Згідно з хвильовою теорією світла він дорівнює відношенню швидкості світла у вакуумі ( $C_0$ ) до швидкості світла в іншому середовищі ( $V$ ):

$$n_{абс} = \frac{C_0}{V}. \quad (2)$$

**Відносний показник заломлення** – це відношення швидкостей поширення світлових хвиль у двох різних середовищах:

$$n_{2-1} = \frac{V_1}{V_2}, \quad (3)$$

або з урахуванням рівняння (2), відношення абсолютних показників заломлення двох середовищ:

$$n_{2-1} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (4)$$

На практиці вимірюють показник заломлення рідких і твердих речовин відносно повітря:

$$\begin{aligned} n_{2-повітря} &= \frac{n_2}{n_{повітря}}; \\ n_{повітря} &= \frac{C_0}{V_{повітря}} = 1,00027; \\ n_{2-повітря} &= \frac{n_2}{1,00027} = n_2 = n. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким чином, згідно з (5) показник заломлення, який вимірюють відносно

повітря, називають просто показником заломлення і позначають літерою  $n$ . Він залежить від природи речовини, температури та довжини хвилі світла. Тому вимірювання проводять при монохроматичному світлі й постійній температурі, що вказують у вигляді індексів. Наприклад, символ  $n_{480}^{25}$  означає показник заломлення при  $25^{\circ}\text{C}$  для блакитної лінії кадмію з довжиною хвилі  $\lambda = 480\text{ нм}$ . Замість довжини хвилі частіше користуються літерним позначенням:  $n_D^{20}$ ,  $n_C^{20}$ , де D – лінія натрію ( $\lambda = 589\text{ нм}$ ), C – лінія водню ( $\lambda = 656\text{ нм}$ ) тощо. На практиці користуються жовтою лінією спектру натрію  $n_D$ .

У разі збільшення довжини хвилі й температури показник заломлення зменшується. Зменшення  $n$  при зростанні температури зумовлено зменшуванням густини розчину. В інтервалі температур  $15\text{--}25^{\circ}\text{C}$  із зростанням температури на  $1^{\circ}\text{C}$  показник заломлення зменшується на 0,0005:

$$n_D^{20} = n_D^t - (20 - t) \cdot 0,0005 \quad (6)$$

Залежність  $n$  від концентрації розчину має вигляд лінійного рівняння

$$n = n_o + kC, \quad (7)$$

де  $n_o$  - показник заломлення чистого розчинника;

$C$  - концентрація розчину;

$k$  - емпіричний коефіцієнт.

### **Вимірювання показника заломлення методом граничного кута**

Практично показник заломлення визначають у видимій частині спектру за допомогою приладу - рефрактометру, який вимірює кут повного внутрішнього відбиття.

Якщо промінь світла падає із середовища із показником заломлення  $n_2$  у середовище з показником заломлення  $n_1$ , то між кутом падіння ( $\alpha$ ) і кутом заломлення ( $\beta$ ) завжди має місце залежність

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} \Rightarrow n_2 \sin \alpha = n_1 \sin \beta \quad (8)$$

Якщо світло переходить із середовища з більшим заломленням  $n_2$  у середовище з меншим заломленням  $n_1$  (наприклад, розчин-повітря або скло-розчин), то кут падіння  $\alpha$  завжди буде менше кута заломлення  $\beta$  (див. рис.1). Із зростанням кута падіння зростає кут заломлення; при цьому настає момент, коли кут заломлення досягає  $90^\circ$ , тобто промінь не входить у друге середовище, а ковзає по поверхні розділу середовищ. Таке явище називають повним внутрішнім відбиттям, а кут падіння, за якого воно спостерігається – **граничним або критичним кутом  $\varphi$** . Тоді рівняння (7) має вигляд

$$n_2 \sin \varphi = n_1 \sin 90^\circ \Rightarrow n_1 = n_2 \sin \varphi \quad (9)$$

При зворотному спрямуванні променю – із середовища з меншим заломленням  $n_1$  у середовище з більшим заломленням  $n_2$  (наприклад, розчин-скло або повітря-розчин)-  $\alpha$  завжди буде більшим  $\beta$ . У разі, коли кут падіння  $\alpha$  стане рівним чи близьким  $90^\circ$  (граничний кут), заломлення в іншому середовищі відбудеться під граничним кутом

$$n_1 \sin 90^\circ = n_2 \sin \varphi \Rightarrow n_1 = n_2 \sin \varphi \quad (10)$$

### Практичне вимірювання показника заломлення

У лабораторному практикумі для вимірювання показника заломлення використовують рефрактометр типу Аббе, принципова схема якого наведена на рис. 8.

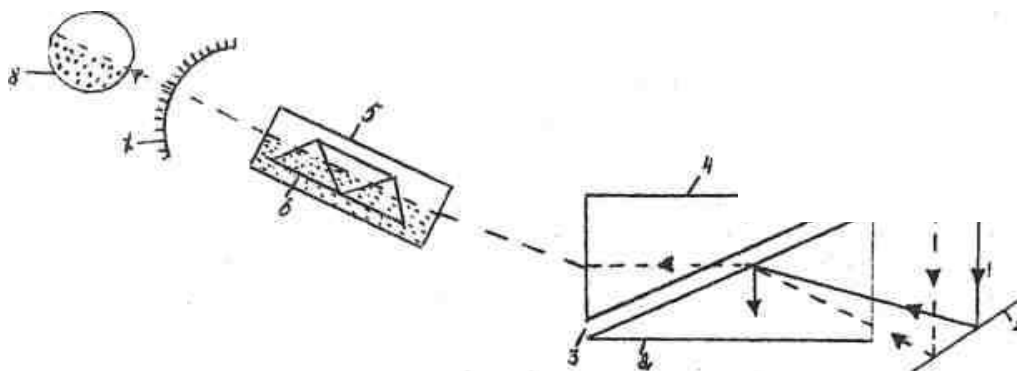


Рис. 8 - Принципова схема рефрактометра Аббе:

- 1 - дзеркало; 2 - освітлювальна призма; 3 - досліджувана речовина;  
4 - вимірювальна призма; 5 - зорова трубка; 6 - призма Амічі; 7 - шкала рефрактометра; 8 - лінза окуляра



Головною частиною рефрактометра є дві прямокутні призми, стулені діагональними площинами (2,4). Поверхня нижньої (2) освітлювальної призми (на неї наносять досліджуваний розчин) зроблена матовою для розсіювання світла. Після проходження крізь призму (2) світло потрапляє в досліджуваний розчин (3) і на межі поділу між розчином і гранню верхньої вимірювальної призми (4) заломлюється (промінь I на рис.2). Потім заломлений промінь потрапляє до зорової трубки (5), де знаходиться система лінз і компенсатор дисперсії, який складається із двох призм Амічі (6), що можуть обертатися навколо загальної осі в протилежних напрямках. Освітлення проводиться білим (немонохроматичним) світлом. Призма Амічі склеєна з трьох частин, підібраних таким чином (різний сорт скла), що тільки жовті промені не змінюють напряму, коли проходять крізь призму. Тому показник заломлення відносять до жовтої D- лінії натрію. Якщо біле світло проходить крізь компенсатор при положенні призм I (рис. 3), воно розкладеться на спектр, а при положенні призм II – залишиться не розкладеним і знову збереться у білий промінь, напрям якого буде тотожним напрямку жовтого променя.

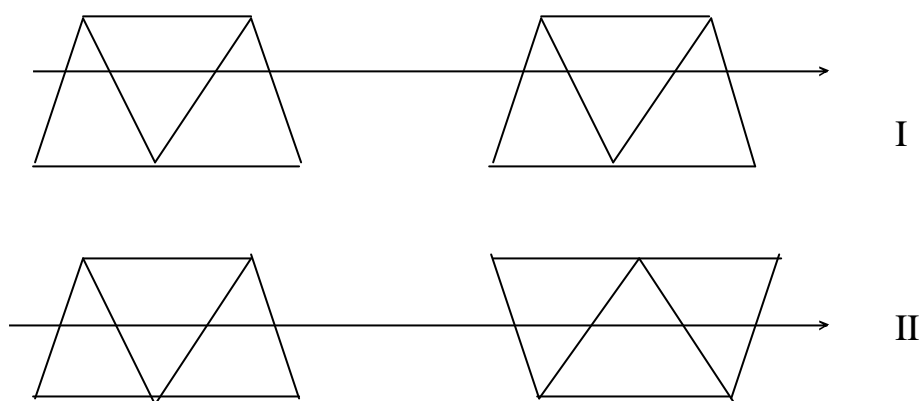


Рис. 9 - Схема двох крайніх положень призм компенсатора

Обертаючи призми відносно джерела світла, можна знайти таке їх положення, за якого частина променів (промінь II, рис. 2), що увійшла в нижню призму (2), зазнає повного внутрішнього відбиття на межі поділу призма-розчин і матиме напрям уздовж грані призми (2). Ця частина променів не потрапить ні до верхньої призми (4), ні до зорової трубки. Друга частина

променів, що падає на межу поділу під кутом меншим за граничний кут (промінь I), потрапить у зорову трубку. Внаслідок цього одна частина поля зору буде темною (не освітлюваною), а інша - світлою (освітлюваною). Кут нахилу призми відносно дзеркала змінюють доти, доки межа поділу темної і світлої половин не буде встановлена точно на перехресті окуляра (8). При цьому оптична вісь сполучиться з граничним променем. Значення показника заломлення знімають за шкалою (7).

**Переваги рефрактометричного методу:** висока швидкість, технічна простота і точність вимірювання показника заломлення, незначні витрати речовин і реактивів.

### **Підготовка прибору до роботи**

1. Перевірка і встановлення нуля (юстування прибору). Юстування проводять за дистильованою водою. Для цього відкривають верхню кришку камери, встановлюють вимірювальну призму горизонтально, обережно протирають її спиртом і після повного його випарування наносять декілька крапель дистильованої води. Закривають камеру. Вода повинна повністю заповнити проміжок між освітлюваною і вимірювальною призмами.

2. Встановлюють освітлюване дзеркало таким чином, щоб поле зору було повністю освітлене. Окуляр виставляють на чітке зображення візирної лінії і шкали.

3. Візирну лінію шкали встановлюють на позначку показника заломлення дистильованої води  $n_D^{25}=1,333$ . У зоровій трубці спостерігають межу світлотіні відносно точки перетинання двох візирних ліній - межа повинна чітко проходити крізь цю точку перетинання. Тільки за виконання цієї вимоги можна визнати, що рефрактометр встановлено на нуль. Межу світлотіні підводять до точки перетинання за допомогою лівого маховика. Якщо при юстуванні за дистильованою водою на перетинанні двох візирних ліній отримали інше значення  $n_D^{25}$  води, то для всіх поточних вимірів показників заломлення здійснюють перерахунок.

Наприклад, при вимірюванні показника заломлення дистильованої води отримано  $n_D^{25} = 1,335$ , тоді поправка ( $\Delta$ ) буде розраховуватися, як

$$\Delta = n_{D_{H_2O(\text{вимір})}}^{25} - n_{D_{H_2O(\text{теор.})}}^{25} = 1,335 - 1,333 = 0,002$$

Якщо при подальших вимірах показника заломлення якоїсь рідини знайдено, що його  $n_D^{25} = 1,378$ , то реальне значення показника заломлення буде

$$n_D^{25} = 1,378 - \Delta = 1,378 - 0,002 = 1,376.$$

***Під час роботи рефрактометра потрібно періодично перевіряти положення нульової точки!***

### **Вимірювання показника заломлення**

1. Відкривають камеру, встановлюють горизонтально вимірювальну призму, протирають її спиртом, витримують до повного його випаровування і наносять декілька крапель досліджуваного розчину. Закривають камеру.

2. Лівим маховиком обертають камеру доти, доки межа світлотіні не встановиться на точці перетину візирних ліній. Правим маховиком (лімб дисперсії) ліквідують забарвленість (райдужність).

3. За шкалою відраховують показник заломлення розчину.

## **Лабораторна робота № 4. Екстракційно-рефрактометричний метод визначення нафтопродуктів у воді**

### **4.1. Самостійна підготовка**

**Проробити такі питання:** екстракція, коефіцієнт розподілу, рефрактометричний метод аналізу (див. с. 30-36) , показник заломлення.

### **Виконати вправи**

1. Для визначення складу водно-ацетонових розчинів були визначені показники заломлення  $n_D^{20}$  стандартних розчинів:

вміст ацетону, %	10	20	30	40	50
$n_D^{20}$	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Побудуйте градуирований графік і визначить вміст ацетону в суміші, якщо показник заломлення суміші  $n_D^{20} = 1,3500$ .

2. Зважаючи, що між концентрацією розчину і показником заломлення існує лінійна залежність, розрахуйте молярну концентрацію хлориду натрію у воді, якщо відомо, що для стандартного 6% -ного розчину NaCl  $n_D^{20} = 1,3433$ , для води  $n_D^{20} = 1,3330$ , для досліджуваного розчину  $n_D^{20} = 1,3382$ . Густина досліджуваного розчину  $1,07 \text{ г/см}^3$ .

Нафтопродукти належать до поширених токсичних речовин, які забруднюють поверхневі води. Нафта і продукти її переробки – це складні суміші низько-і високомолекулярних органічних сполук таких, як аліфатичні та ароматичні вуглеводні, ненасичені гетероциклічні сполуки, смоли, асфальтени тощо. Поняття "нафтопродукти" умовно обмежують вуглеводневою фракцією, яка становить 70-90% від суми всіх речовин, що є в нафті і продуктах її переробки. Вуглеводні, що містяться в нафтопродуктах, неполярні або мало

полярні речовини і тому можуть бути екстраговані з води гексаном або петролейним ефіром. Інші складові частини сирової нафти (нафтенові кислоти, феноли тощо) не екстрагуються гексаном чи петролейним ефіром, визначаються окремо і не включаються в поняття "вміст нафтопродуктів".

Екстракційно-рефрактометричний метод визначення масел і нафтопродуктів у воді ґрунтується на екстракції цих речовин із води гексаном і вимірюванні показника заломлювання отриманої гексанової витяжки. Очевидно, що показник заломлення гексанової витяжки більший за показник заломлення чистого гексану ( $n_D^{20} = 1,3754$ ). Особливо підвищується він у присутності ароматичних вуглеводнів (на 5-20%).

## **4.2. Робота в лабораторії**

### **Прилад, посуд і реактиви**

1. Рефрактометр.
2. Пробірки місткістю 25-50 мл – 6 шт.
3. Циліндр місткістю на 10 мл – 1 шт.
4. Гексан (х.ч.).
5. Масло для приготування стандартних розчинів.

### **1. Приготування і екстракція стандартних розчинів**

У 5 пробірок місткістю 50 мл наливають по 25 мл дистильованої води, до кожної пробірки додають певну кількість нафтопродукту (масла) (5, 10, 20, 30, 40 крапель). Розраховують масу нафтопродукту в кожній пробірці (маса однієї краплі відома). Пробірки затискають пробками і вміст збовтують протягом 10 хв. Далі проводять екстракцію нафтопродукту з води гексаном ( $n_D^{20} = 1,3754$ ) - для цього до кожної пробірки додають по 5 мл гексану і знову збовтують 5 хв.

*При збовтуванні пробірок потрібно обережно поводитися з пробкою, притримувати її натисканням, щоб уникнути довільного викиду пробки парою органічних речовин, тиск якої при збовтуванні рідин зростає. Для зменшення тиску впродовж збовтування час від часу пробірку потрібно відкривати.*

Закінчивши збовтування, пробірки залишають на 30 хв. у стані спокою з метою досягнення повного розшарування рідин. Протягом цього часу пробірки повинні бути щільно закритими, щоб уникнути випаровування гексану. Потім піпеткою з верхнього органічного шару кожної пробірки відбирають пробу, вміщують її у рефрактометр і вимірюють показник заломлення. Результати занотовують до таблиці 3.

Таблиця 3 – Результати вимірів і обчислень

№ пробірки	Кількість крапель нафто-продукта	Маса однієї краплі нафто-продукта $m$ , мг	Загальна маса нафтопродукта в пробірці, $m_H$ , мг	$n_D^{20}$	C, мг/л

За даними таблиці будують калібрувальний графік у координатах  $n_D^{20} - m_H$  (мг).

## 2. Екстрагування нафтопродуктів із досліджуваної води

У пробірку на 50 мл наливають 25 мл досліджуваної води, додають 5 мл гексану і збовтують 5 хв. Далі для розшарування рідин пробірку витримують у стані спокою 30 хв. (пробірка повинна бути щільно закритою). Після цього піпеткою відбирають декілька крапель гексанового розчину нафтопродукту і вимірюють його показник заломлення  $n_x$ . Вміст нафтопродуктів  $m_H$  (мг) у пробі воді визначають за допомогою калібрувального графіка (рис. 10).

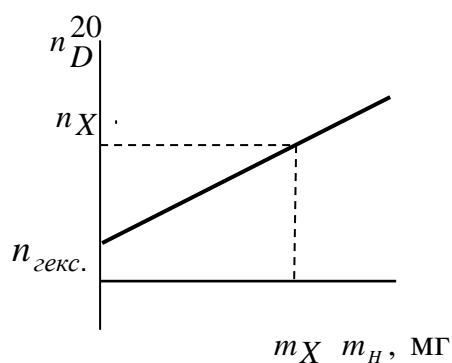


Рис. 10 - Калібрувальний графік для визначення маси (  $m_H$ , мг) нафтопродуктів у воді за даними рефрактометричного аналізу.

Вміст нафтопродуктів  $C_X$  (у мг/л) у досліджуваній воді розраховують згідно з рівнянням

$$C_X = \frac{m_X \cdot 1000}{V},$$

де  $m_X$  - маса нафтопродуктів у досліджуваній воді, мг;

$V$  - об'єм проби досліджуваної води, мл.

### Список літератури

1. Унифицированные методы исследования качества воды. СЭВ. Ч.1.- М., 1977. С. 359-389.
2. Кульский Л.А., Гороновский И.Т.Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды.- Киев: Наукова думка, 1980.

## **Кондуктометричний метод аналізу**

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

### **Питома електропровідність**

Електропровідність розчину зумовлена наявністю в ньому іонів. Здатність розчинів електролітів проводити електричний струм під впливом електричного поля характеризує електропровідність ( $W$ ). Значення електричної провідності розчину є зворотним до значення його електричного опору ( $R$ , Ом):

$$W = \frac{1}{R} \text{ (Ом}^{-1}\text{)}. \quad (1)$$

У системі СІ величина Ом<sup>-1</sup> має назву сименс (См).

Відомо, що електричний опір металів

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (2)$$

де  $\rho$  - питомий опір, Ом•м (таблична стала для кожного металу).

$\ell$  - довжина провідника, м;

$S$  - площа поперечного перерізу провідника, м<sup>2</sup>.

Для розчинів  $\ell$  - відстань між електродами, м;  $S$  – площа поперечного перерізу електродів, м<sup>2</sup>.

Величину( $\acute{\kappa}$ ), зворотну питомому опору ( $\rho$ ), називають **питомою електропровідністю**:

$$\acute{\kappa} = \frac{1}{\rho}. \quad (3)$$

Беручи до уваги рівняння (2), питома електропровідність набуває вигляду

$$\acute{\kappa} = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R}. \quad (4)$$

Її вимірюють в См •м<sup>-1</sup> (або Ом<sup>-1</sup>•м<sup>-1</sup>) і вона дорівнює провідності 1 м<sup>3</sup> розчину, що знаходиться між паралельними електродами на відстані 1 м один від одного



та площею поверхні  $1 \text{ м}^2$ . Більш зручною одиницею об'єму для практичного використання в лабораторних умовах є часткова одиниця виміру – кубічний сантиметр ( $\text{см}^3$ ). Тоді питома електропровідність буде вимірюватися в  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$  (або  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) і становитиме електричну провідність  $1 \text{ см}^3$  розчину, що знаходиться між двома електродами з площею поверхні  $1 \text{ см}^2$  і віддаленими один від одного на відстань  $1 \text{ см}$ . Рівняння (4) є головним для вимірів і розрахунків у прямій кондуктометрії.

Згідно із законом Ома

$$I = \frac{U}{R}, \quad (5)$$

де  $I$  – сила струму, А;  $U$  - напруга, В.

Якщо підставити  $R$  з рівняння (5) у (4), то отримаємо

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{I}{U}. \quad (6)$$

Тоді, якщо  $S = 1 \text{ м}^2$ ,  $\ell = 1 \text{ м}$  і  $U = 1 \text{ В}$ , то очевидно, що фізичний сенс питомої електропровідності  $\kappa$  – це електропровідність, яка чисельно дорівнює силі струму  $I$ , що проходить крізь шар розчину з поперечним перерізом  $1 \text{ м}^2$ , при дії градієнта потенціалу  $1 \text{ В}$  на одиницю довжини.

Питома електропровідність зумовлена рухом іонів у розчині. Вона залежить від природи електроліту і розчинника, температури і концентрації іонів у розчині. Залежність питомої електропровідності від концентрації для сильних і слабких електролітів має вигляд (рис. 11)

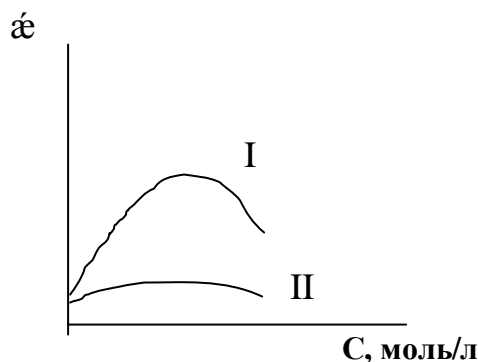


Рис. 11 - Залежність питомої електропровідності від концентрації:  
I- сильні електроліти, II – слабкі електроліти

У розбавлених розчинах сильних електролітів питома електропровідність  $\kappa$  із зростанням концентрації спочатку зростає, внаслідок збільшення кількості іонів (рис.1, крива I). У достатньо концентрованих розчинах починають діяти сили міжйонної взаємодії, внаслідок чого зростає в'язкість розчину, зменшується рухомість іонів, що призводить до зменшення провідності.

Для слабких електролітів (Рис. 11, крива II) електрична провідність розчинів мало залежить від концентрації, внаслідок незначного ступеня їх дисоціації ( $\alpha$ ); падіння  $\kappa$  у концентрованих розчинах слабких електролітів пов'язане із зменшенням ступеню дисоціації із зростанням концентрації

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}.$$

У будь-якому розчиннику за умови сталої температури питома електропровідність визначається двома чинниками, а саме - швидкістю руху іонів та їх концентрацією в розчині

$$\kappa = C \cdot \alpha \cdot F \cdot (U_K + U_A) \cdot 1000, \quad (7)$$

де  $C$  - молярна концентрація еквівалента, моль-екв/л;

$\alpha$  - ступінь дисоціації електроліту;

$F$  - число Фарадея, Кл/моль;

$U_K, U_A$  – абсолютні швидкості руху катіону та аніону відповідно, м<sup>2</sup>/В·с.

Беручи до уваги, що йонні рухливості катіону ( $\lambda_+$ ) і аніону ( $\lambda_-$ ) визначаються, як  $\lambda_+ = F \cdot U_K$ ;  $\lambda_- = F \cdot U_A$ , то рівняння (7) можна записати у вигляді

$$\kappa = C \cdot \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000. \quad (8)$$

Оскільки для сильних електролітів  $\alpha = 1$ , то

$$\kappa = C \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000. \quad (9)$$

## Еквівалентна електропровідність

Під еквівалентною електропровідністю ( $\lambda$ ) розуміють провідність розчину, що містить 1 моль-екв електроліту, який знаходиться між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 м. Одиниця вимірювання  $\lambda$   $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль-екв}^{-1}$ .

Еквівалентна і питома електропровідності зв'язані рівнянням

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}, \quad (10)$$

де  $\kappa$  - питома електропровідність,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ ;  $C$  – молярна концентрація еквіваленту, моль/л.

Під еквівалентом розуміють частки з одиничним зарядом, наприклад,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $\frac{1}{2}Mg^{2+}$ ,  $\frac{1}{3}Al^{3+}$ . Підставивши рівняння (8) в (10) отримуємо

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) - \text{для слабких електролітів}; \quad (11)$$

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- - \text{для сильних електролітів}. \quad (12)$$

Електропровідність безмежно розведеного розчину, в якому передбачаються повна дисоціація електроліту ( $\alpha=1$ ) і відсутність сил електростатичної взаємодії між іонами, має назву **граничної еквівалентної електропровідності** ( $\lambda_0$ ), за умови безмежного розведення розчину:

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}, \quad (13)$$

де  $\lambda_{0+}$ ,  $\lambda_{0-}$  - граничні рухливості іонів,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль-екв}^{-1}$ .

Рівняння (13) є математичним виразом закону Кольрауша.

Для слабких електролітів співвідношення еквівалентної електропровідності для розчину певної концентрації  $\lambda$  до граничної еквівалентної електропровідності  $\lambda_0$  дорівнює ступеню дисоціації електроліту

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (14)$$

Значення  $\lambda_{0+}$ ,  $\lambda_{0-}$  для різних електролітів при  $25^\circ\text{C}$  наведені в табл. 4.

Таблиця 4 - Значення  $\lambda_{0+}, \lambda_{0-}$  при 25<sup>0</sup> С (Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль-екв<sup>-1</sup>)

Катіони	$\lambda_{0+}$	Аніони	$\lambda_{0-}$
H <sup>+</sup>	362	OH <sup>-</sup>	205
K <sup>+</sup>	76	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	83
1/2 Pb <sup>2+</sup>	73	Br <sup>-</sup>	81
1/3 Fe <sup>3+</sup>	68	1/3 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	80
Ag <sup>+</sup>	64	I <sup>-</sup>	80
1/2 Zn <sup>2+</sup>	56	Cl <sup>-</sup>	79
1/2 Mg <sup>2+</sup>	55	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	74
Na <sup>+</sup>	52	1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	70

### Залежність $\kappa$ і $\lambda$ від температури

Електропровідність розчинів суттєво залежить від температури. Підвищення температури на 1 К приводить до зростання питомої електропровідності на 2-2,5%. Це пов'язано із зменшенням в'язкості розчину, гідратації іонів і зростанням ступеня дисоціації слабкого електроліту.

Залежність питомої електропровідності  $\kappa$  розбавлених розчинів від температури визначена емпірично і має вигляд рівняння

$$\kappa_t = \kappa_{298} \cdot [1 + a(T - 298) + b(T - 298)^2], \quad (15)$$

де  $\kappa_{298}$  - питома електропровідність при 298,15 К;  $a$  і  $b$  - температурні коефіцієнти електропровідності.

Коефіцієнти  $a$  і  $b$  залежать від природи електроліту: для сильних кислот  $a = 0,0164$ ; для сильних лугів  $a = 0,019$ ; для солей  $a = 0,022$ ;  $b = 0,0163(a - 0,0174)$ .

Залежність еквівалентної електропровідності  $\lambda$  від температури має вигляд рівняння

$$\lambda_t = \lambda_{298} [1 + a(T - 298)] . \quad (16)$$

## Кондуктометричне титрування

Кондуктометричним титруванням називають метод визначення концентрації або вмісту речовини з кондуктометричних кривих титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють електропровідність розчину ( $W$ ) після послідовного додавання невеликих порцій стандартного розчину (титранту) і будують криву титрування  $W$ -  $V$  (титранта). Точку еквівалентності знаходять графічним методом за різкою зміною електропровідності. Взагалі для побудови кривої титрування часто не обов'язково розраховувати значення електропровідності, а можна обмежитися величиною  $1/R$ , що обернено пропорційна до  $W$  (див. рівняння (1)).

Кондуктометричне визначення вмісту речовин ґрунтується на тому, що при титруванні за рахунок взаємодії титранту з речовиною змінюється іонний склад розчину і концентрація іонів.

Для того, аби похибки титрування були мінімальними потрібно, щоб:

- реакція між титрантом і речовиною, що визначають, була необоротна;
- реакція проходила швидко і стехіометрично;
- концентрація титранту має бути в 10 разів більшою за концентрацію розчину, який титрують, щоб його об'єм у комірці при титруванні мало змінювався.

Кондуктометричне титрування потребує більше часу, ніж титрування з кольоровими індикаторами, але цей метод має ряд суттєвих переваг. Його можна використовувати:

- при аналізі каламутних, забарвлених розчинів або розчинів з осадами, в яких неможливо визначити точку еквівалентності;
- при титруванні суміші кислот або лугів, коли неможливо підібрати індикатор;
- при визначенні концентрації дуже слабких або розбавлених кислот чи лугів.

При кондуктометричному титруванні виключається можливість перетитрування розчину, що має місце в разі індикаторного титрування.

Характер зміни електропровідності, а відповідно і вид кондукторами, визначаються природою реагуючих речовин.

### Крива титрування сильної кислоти сильним лугом

Розглянемо титрування розчину сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH:



Електрична провідність ( $W$ ) розбавленого розчину хлороводневої кислоти ( $\alpha=1$ ) до додавання лугу визначається, перш за все, наявністю іонів водню, які мають найвищу серед іонів рухливість (див. табл. 1). При додаванні до розчину кислоти титранту NaOH електрична провідність різко зменшується внаслідок заміщення іонів  $\text{H}^+$  менш рухливими іонами  $\text{Na}^+$ . Зменшення електричної провідності буде мати місце до точки еквівалентності (т.е.), тобто до моменту, коли вся кислота буде відтитрована лугом (рис. 12, пряма AB).

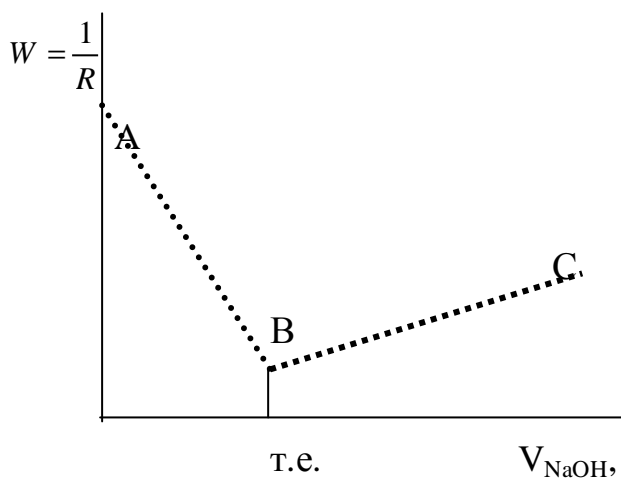


Рис. 12 - Крива кондуктометричного титрування сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH

У точці еквівалентності електрична провідність мінімальна внаслідок того, що в розчині знаходяться тільки іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , які мають низьку рухливість. Після точки еквівалентності подальше додавання лугу призводить до різкого збільшення електропровідності (рис. 12, пряма BC), що зумовлено збільшенням загальної кількості іонів і особливо іонів  $\text{OH}^-$ , які мають досить високу рухливість, але значно меншу ніж рухливість іонів  $\text{H}^+$ . Тому збільшення

електричної провідності по ВС буде більш похилим, ніж зменшення по АВ внаслідок того, що рухливість іону  $\text{OH}^-$  майже в 2 рази менша рухливості іону  $\text{H}^+$ .

Точку еквівалентності знаходять графічним методом. Знаючи об'єм і концентрацію лугу, що пішов на титрування певного об'єму розчину кислоти, розраховують концентрацію кислоти та її масу:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}, \quad (17)$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{HCl}}}{1000}, \quad (18)$$

де  $C_{\text{HCl}}$ ,  $C_{\text{NaOH}}$  – молярні концентрації кислоти та лугу, відповідно, моль/л;  $V_{\text{HCl}}$  – об'єм кислоти, що титрувався, мл;  $V_{\text{NaOH}}$  – об'єм розчину лугу, що пішов на повну нейтралізацію, мл;  $m_{\text{HCl}}$  – маса хлороводневої кислоти, г;  $M$  – молярна маса хлороводневої кислоти, г/моль.

### Крива титрування слабкої кислоти сильним лугом

Розглянемо титрування слабкої оцтової кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сильним лугом  $\text{NaOH}$  (рис. 13)

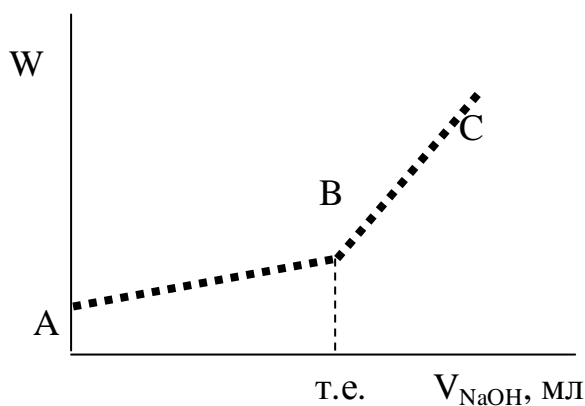
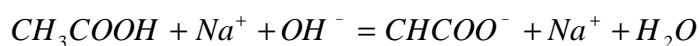


Рис. 13 - Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сильним лугом  $\text{NaOH}$

Електрична провідність розчину до точки еквівалентності незначно зростає (рис. 13, пряма АВ) внаслідок заміщення малодисоційованих молекул кислоти добре дисоційованими молекулами солі, однак оскільки рухливість утворених іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  мала, то і зростання електричної провідності незначне. Після точки еквівалентності має місце різке зростання електричної провідності, що пов'язане з появою в розчині іонів  $\text{OH}^-$  з високою рухливістю (рис. 13, пряма ВС). Розрахунок концентрації та маси кислоти проводять згідно з рівняннями (17)-(18).

### Крива титрування суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом

При титруванні суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом (рис. 14) крива титрування має два зломи, що відповідають двом точкам еквівалентності: перша показує об'єм лугу, який пішов на титрування сильної кислоти (рис. 14, точка В), а друга дає загальний об'єм лугу, витраченого на титрування обох кислот (рис. 14, точка С).

Різне зниження електричної провідності при титруванні сильної кислоти (рис. 14, пряма АВ) пов'язане із зменшенням концентрацій іонів  $\text{H}^+$ , які мають найвищу рухливість. Незначне зростання електропровідності при титруванні слабкої кислоти (рис. 14, пряма ВС) пов'язане із появою в розчині менш рухливих іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

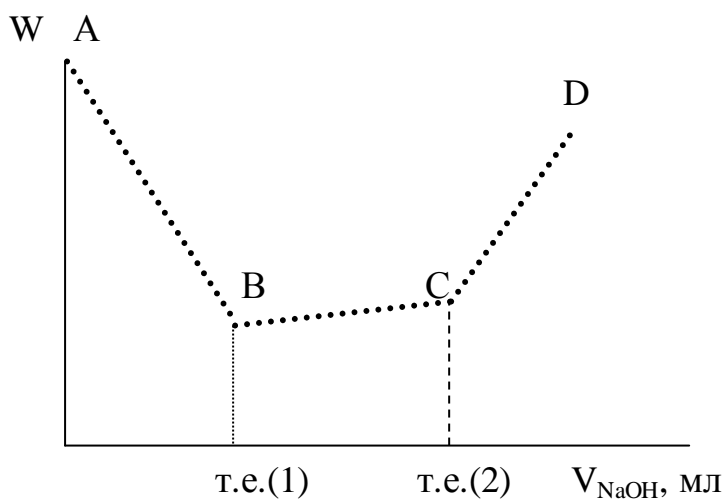


Рис. 14 - Крива титрування суміші сильної і слабкої кислот сильним лугом



Досить різке зростання електропровідності на останній ділянці кривої титрування (рис. 14, пряма CD) пов'язане із появою рухливих іонів  $\text{OH}^-$ .

Якщо титрується, наприклад, суміш хлороводневої і оцтової кислот, то розрахунок їх вмісту проводять за формулами:

- вміст хлороводневої кислоти

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_1}{V_{\text{HCl}}} \text{ (моль /л)}, \quad (19)$$

де  $V_1$  - об'єм  $\text{NaOH}$ , що пішов на титрування  $\text{HCl}$  (об'єм  $\text{NaOH}$  у першій точці еквівалентності В), мл,

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{HCl}}}{1000} \text{ (г)}, \quad (20)$$

- вміст оцтової кислоти

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1)}{V_{\text{HCl}}} \text{ (моль/л)}, \quad (21)$$

де  $V_2$  - об'єм  $\text{NaOH}$  у другій точці еквівалентності С, мл.

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1000} \text{ (г)}. \quad (22)$$

## **Лабораторна робота № 5. Кондуктометричний метод визначення солевмісту води**

### **5.1. Самостійна підготовка**

**Проробити такі питання (див. с. 41-51):** кондуктометричний метод аналізу, питома і еквівалентна електропровідність, їх зв'язок, вплив на провідність розчинів концентрації електролітів і температури, рухливість іонів, стала кондуктометричної комірки, солевміст води.

### **Виконати вправи**

1. Розрахуйте сталу комірки, яка заповнена 0,02Н розчином  $KCl$  і має питому електропровідність  $2,768 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Опір комірки з розчином 324,2 Ом.

2. Розрахуйте масову долю оцтової кислоти в розчині, якщо його питома електропровідність дорівнює  $0,75 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а залежність між концентрацією оцтової кислоти у воді і питомою електропровідністю може бути представлена таким чином:

$C_{CH_3COOH}$ , моль/дм	0,167	0,833	1,666	2,500	3,333
$\kappa$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,50	1,46	0,90	0,64	0,47.

### **5.2. Робота в лабораторії**

#### **Прилади, посуд і реактиви**

1. Прилад для вимірювання опору.
2. Кондуктометрична комірка.
3. Мірні колби місткістю 100 мл.
4. Піпетки місткістю 5, 10, 20, 25, 50 мл.
5. Стандартний 0,02М розчин  $KCl$ .
6. Робочий розчин із солевмістом 10 г/л.

У водах, до складу яких входять переважно неорганічні сполуки (більшість поверхневих вод), питома електропровідність є приблизним показником концентрації неорганічних електролітів.

**Мета роботи** – засвоїти методику визначення питомої електропровідності з метою оцінки солевмісту води.

### Порядок вимірювання питомої електропровідності

Безпосередньо в прямій кондуктометрії вимірюється не питома електропровідність, а електричний опір досліджуваного розчину ( $R_x$ ). Це проводиться компенсаційним методом - методом компенсації невідомої величини опору досліджуваного розчину опором, який виставляють на магазині опорів. Опір розчину вимірюють за допомогою **змінного струму** високої частоти. При використанні постійного струму виникає електроліз розчину і поляризація електродів, що різко змінює опір розчину. Застосовують платинові електроди з досить великою активною поверхнею, для чого на платинову поверхню електродів додатково наносять шар пухкої аморфної платини.

Для вимірювання опору розчину застосовують місток Уїтстона (рис. 15)

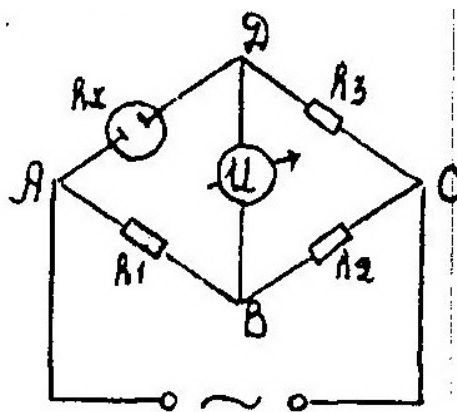


Рис. 15 - Схема містка Уїтстона

Місток Уїтстона складається з чотирьох гілок AB, BC, AD і DC. Джерело змінного струму з'єднане з точками A і C, а прилад для виявлення струму (нуль-інструмент) ( $\hat{I}$ ) - з точками B і D. Кожна гілка містка має відповідний опір  $R_1, R_2, R_3, R_x$  (опір комірки з досліджуваним розчином) і крізь них

проходить електричний струм – крізь гілки АВ і ВС - $I_1$ , а крізь AD і DC-  $I_2$ . Нуль-інструмент (  $\hat{I}$  ) не покаже наявності електричного струму лише в тому випадку, коли різниця потенціалів у точках В і D дорівнюватиме нулю. Це можливо, коли спади напруги  $E_1 = I_1 R_1$  і  $E_x = I_2 R_x$  на ділянках АВ і AD будуть однаковими. Тоді будуть однаковими і спади напруги  $E_2 = I_1 R_2$  і  $E_3 = I_2 R_3$  на ділянках ВС і CD. Якщо  $E_1 = E_x$ , то  $E_2 = E_3$ , тоді

$$I_1 R_1 = I_2 R_x ;$$

$$I_1 R_2 = I_2 R_3 .$$

Звідки

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_3} \Rightarrow R_x = \frac{R_1 \cdot R_3}{R_2} . \quad (1)$$

Практично при вимірюванні  $R_x$ , зазвичай, опори  $R_1$  і  $R_2$  беруть однаковими і тільки змінюють опір  $R_3$  таким чином, щоб струму на ділянці BD не було.

## Послідовність виконання роботи

### 1. Визначення сталої кондуктометричної комірки

Електричний опір ( $R_x$ ) вимірюють за допомогою кондуктометричної комірки – скляної посудини з впаяними платиновими електродами. Відстань між електродами ( $\ell$ ) жорстко фіксується і за будь-яких умов має залишатися сталою. Точно визначити величину цієї відстані, як і площу електродів ( $S$ ), практично неможливо. Але співвідношення ( $K_{\text{ком.}} = \frac{\ell}{S}$ ), що отримало назву **сталой кондуктометричної комірки**, можна визначити експериментально. Відомо, що питома електропровідність

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S} = K_{\text{ком.}} \cdot \frac{1}{R} ,$$

тоді стала комірки

$$K_{\text{ком}} = \kappa \cdot R \quad (\text{м}^{-1}) . \quad (2)$$

Стала комірки – індивідуальна характеристика кожної комірки. Для її визначення вимірюють опір стандартного 0,02М розчину  $KCl$ , питома

електропровідність якого за умов різних температур наведена в табл. 5.

Таблиця 5 - Питома електропровідність 0,02М розчину  $KCl$  при різних температурах

$t^{\circ}C$	14	16	18	20	22	24	26	28	30
$\kappa, \text{Om}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	0,2193	0,2294	0,2397	0,2501	0,2606	0,2712	0,2819	0,2927	0,3036

Очевидно, що

$$K_{\text{ком.}} = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl}. \quad (3)$$

При вимірюванні електропровідності необхідно точно витримувати температуру  $20^{\circ}C$ . Тому заміри проводять у водяному термостаті. Підвищення або зниження температури на  $1^{\circ}C$  призводить до помилки  $\pm 2\%$ . Якщо визначення електропровідності проводять не при  $20^{\circ}C$ , а при іншій температурі, то потрібно вводити температурні поправки ( $\gamma$ ) ( табл. 6).

Таблиця 6 - Температурні поправки ( $\gamma$ )

$^{\circ}C$	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
12	1,225	1,222	1,219	1,216	1,212	1,209	1,205	1,202	1,199	1,195
13	1,192	1,189	1,186	1,183	1,179	1,176	1,173	1,169	1,166	1,163
14	1,160	1,157	1,154	1,151	1,148	1,145	1,142	1,139	1,136	1,133
15	1,130	1,127	1,124	1,121	1,118	1,115	1,112	1,109	1,106	1,104
16	1,101	1,098	1,095	1,093	1,090	1,088	1,085	1,082	1,080	1,077
17	1,074	1,071	1,068	1,066	1,063	1,061	1,058	1,055	1,053	1,050
18	1,048	1,045	1,043	1,040	1,038	1,036	1,033	1,031	1,028	1,026
19	1,024	1,021	1,019	1,016	1,014	1,012	1,009	1,007	1,004	1,002
20	1,000	0,998	0,996	0,993	0,991	0,989	0,987	0,985	0,982	0,980
21	0,978	0,976	0,974	0,972	0,969	0,967	0,965	0,963	0,960	0,958
22	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942	0,940	0,938
23	0,936	0,934	0,932	0,930	0,928	0,926	0,924	0,922	0,920	0,918
24	0,916	0,914	0,912	0,910	0,908	0,906	0,904	0,902	0,900	0,898
25	0,897	0,895	0,893	0,892	0,890	0,888	0,886	0,885	0,883	0,881
26	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,870	0,868	0,867	0,865	0,863
27	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854	0,852	0,850	0,849	0,847	0,845
28	0,844	0,842	0,841	0,839	0,837	0,835	0,833	0,832	0,830	0,829
29	0,827	0,825	0,824	0,822	0,820	0,818	0,816	0,815	0,813	0,812
30	0,810	0,808	0,807	0,805	0,803	0,801	0,799	0,798	0,796	0,795
31	0,793	0,791	0,790	0,788	0,786	0,784	0,782	0,781	0,779	0,778

З урахуванням температурної поправки реальна стала комірки повинна розраховуватися наступним чином:

$$K_{ком.} = \alpha_{КС\ell} \cdot R_{КС\ell} \cdot \gamma. \quad (4)$$

**Практично** сталу комірки визначають таким чином: суху і чисту комірку заповнюють 0,02М розчином  $КС\ell$  до певної позначки. Фіксують температуру розчину і методом компенсації тричі вимірюють опір розчину. Різниця між паралельними вимірами не повинна бути більшою за 2-3 Ом. Для розрахунків беруть середнє значення опору. Користуючись даними табл. 1 і 2 і за допомогою рівняння (4) розраховують сталу комірки.

### 3. Приготування серії стандартних розчинів з відомим солевмістом і визначення їх питомої електропровідності

Для приготування серії стандартних розчинів використовують вихідний робочий розчин з солевмістом 10 г/л. Стандартні розчини готують у мірних колбах на 100 мл шляхом розведення вихідного розчину у співвідношеннях 1:19; 1:9; 1:7; 1:4; 1:1; 1:0. Таким чином одержують 6 стандартних розчинів (з урахуванням вихідного робочого розчину) з концентраціями 0,5; 1; 1,25; 2; 5; 10 г/л відповідно.

Для кожного з 6 розчинів вимірюють опір (*перед кожним виміром електроди ретельно промивають дистильованою водою (кількаразовим занурюванням) і тільки після того, як вода стече з них, занурюють у вимірювальну комірку!*) і обчислюють питому електропровідність за формулою

$$\alpha = \frac{K_{ком.}}{R_x}. \quad (5)$$

Результати вимірів і обчислень занотовують до табл. 3. За даними таблиці будують калібрувальний графік у координатах  $\alpha$  ( $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ ) - С (г/л).

### 3. Визначення солевмісту досліджуваної води

Вимірюють опір води, яку досліджують, обчислюють питому електропровідність і за калібрувальним графіком знаходять солевміст. Результати занотовують до табл. 7.

Таблиця 7 - Результати вимірів і обчислень

Розчини	Солевміст (С), г/л	$R_x$ , Ом	$\kappa$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
0,02М $KCl$			
Станд. розч. 5 г в 1 л $NaCl$ + 5 г в 1 л $MgSO_4$			
1:19			
1:9			
1:7			
1:4			
1:1			
1:0			
Вода № 1			
Вода № 2			

### Контрольні питання

1. Для чого при вимірюванні електропровідності потрібне термостатування розчинів?
2. Для чого проводять платинування електродів?
3. Для чого визначають сталу комірки?

### Список літератури

1. Кульський Л.А., Гороновский П.Т. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке вод. Ч. 1. Киев: Наукова думка, 1980. С.278-279.
2. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Л.В.Калабіна. Аналітична хімія природного середовища. Київ: Либідь, 1996.С. 96-97.

## **Лабораторна робота № 6. Визначення кислотності води методом високочастотного кондуктометричного титрування**

### **6.1. Самостійна підготовка**

**Проробити такі питання (див. с. 41-51):** електропровідність розчинів електролітів, рухливість іонів. Кондуктометричне титрування сильних і слабких електролітів. Високочастотне титрування.

#### **Виконати вправи**

1. При кондуктометричному титруванні 100 мл оцтової кислоти 0,5Н розчином гідроксиду натрію були отримані такі результати:

об'єм розчину лугу (V), мл: 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 15,0 17,0;  
опір комірки (R), Ом: 75,0 68,1 62,3 57,0 53,2 50,8 51,5 52,1.

Визначити концентрацію оцтової кислоти (моль/л) і (мг/л).

2. При кондуктометричному титруванні 50 см<sup>3</sup> суміші соляної й оцтової кислот 1Н розчином лугу були отримані такі результати:

об'єм розчину лугу (V), мл: 0,5 1,0 2,0 3,0 3,5 4,0 4,5 5,0 6,0;  
W, Ом<sup>-1</sup>: 4,00 3,21 1,85 1,00 1,22 1,48 1,50 1,51 1,50.

Визначити співвідношення кислот у суміші (%).

#### **Загальні положення**

Високочастотне титрування (ВЧТ) розчинів є різновидом кондуктометричного методу аналізу. Метод ґрунтується на використанні струмів високої частоти (від десятків до сотень мегагерц; 1 МГц = 10<sup>6</sup> Гц). При проходженні струму такої частоти крізь розчин залежність між силою струму і напругою визначається електрохімічними властивостями всієї системи, що знаходиться між електродами. Зміни в системі, що виникають у процесі титрування, впливають на діелектричну проникність і питому електропровідність розчину. Повна провідність розчину є сумою активної і реактивної провідностей. Активна провідність зумовлена переміщенням іонів,



реактивна – поляризацією атомів молекули (поляризація зсуву) і впорядкуванням розташування дипольних моментів молекул уздовж поля (поляризація орієнтації) під впливом електричного поля. Унаслідок поляризації молекул протягом дуже короткого часу (менше  $10^{-6}$  с) виникає поляризаційний електричний струм. При низьких частотах ( до 1000 Гц ) він не впливає на іонну провідність розчинів. При високих частотах активна й реактивна провідність є порівняними.

Установки для високочастотного титрування істотно відрізняються від установок звичайної низькочастотної кондуктометрії. Головною особливістю установок ВЧТ є те, що електроди не занурюють у розчин, а знаходяться зовні. Комірка з розчином вміщується або між пластинами конденсатору (ємкісна або С-комірка – рис. 16, а ), або всередині індуктивної котушки (індуктивна або – L- комірка – рис. 16, б ). Перевагою ВЧТ є те, що можна використовувати будь-яку реакцію; матеріал електродів не впливає на перебіг реакції; можна працювати в агресивних середовищах; осад, що випадають при реакціях осадження, не перешкоджають проходженню струму високої частоти.



Рис. 16 - Типи комірок для високочастотного титрування:  
а – ємкісна комірка; б – індуктивна комірка

Метод ВЧТ застосовують для аналізу каламутних, забарвлених розчинів, суспензій та емульсій. Чутливість цього методу трохи нижча, ніж звичайного кондуктометричного методу титрування. Точку еквівалентності у ВЧТ визначають аналогічно, як і у звичайному кондуктометричному титруванні, тобто графічним методом .

Для високочастотного титрування використовують лабораторний титратор ТВ-6Л1 (рис. 17). Він застосовується для титрування розчинів кислот, лугів, солей з концентраціями від 0,0001Н до 1Н; для титрування агресивних,

забруднених, забарвлених, каламутних розчинів, для яких неможливо підібрати індикатори. Кількість розчину, який відбирають для аналізу, повинна бути такою, щоб електропровідність у комірці титрування перебувала в межах  $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

## 6.2. Робота в лабораторії

### Прилади, посуд і реактиви

1. Титратор високочастотний ТВ-6Л1
2. Стрижень магнітний для магнітної мішалки.
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Склянка місткістю 100 мл.
5. Піпетки місткістю 5 мл і 10 мл.
6. Груша гумова.
7. Розчин NaOH: 0,2Н і 0,1Н.

### Підготовка до роботи титратора ТВ-6Л1

1. Перемикач "Чутливість" (4) встановити в положення "4" - "Найменша чутливість".

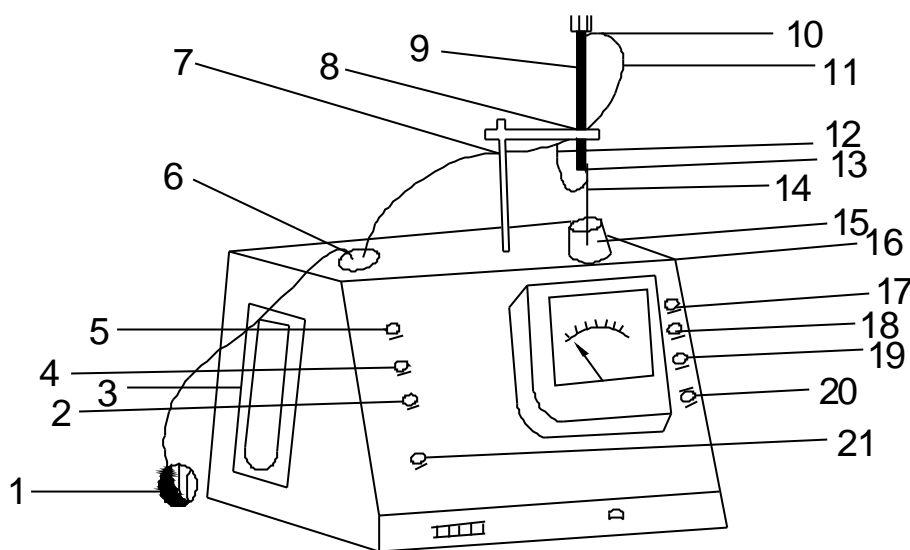


Рис. 17 - Титратор ТВ-6Л1

2. Включити титратор, для чого тумблер 20 встановити в положення "Включено", при цьому загоряється лампочка 17. Прогріти прилад протягом 1 год.

3. Ручкою 18 "Грубо" встановити стрілку приладу посередині шкали.

4. Залити розчин, яким будуть титрувати ( $NaOH$ ), у склянку 6, закрити її герметично й встановити в гніздо в корпусі приладу.

5. Для заповнення бюретки приєднати до короткого вводу склянки гумову грушу; трійник 12 з'єднати трубками із зливальним відводом бюретки 10, відводом для заповнення бюретки 14 і штуцером подовженого відводу склянки 6.

6. Повернути кран бюретки так, щоб бюретка з'єдналася з відводом для заповнення 14 і за допомогою гумової груші заповнити бюретку.

7. Установити комірку для титрування, вставити в неї склянку й налити туди стільки розчину  $HCl$ , щоб верхній край розчину на 2-5 мм був вище верхнього електрода.

8. Включити тумблер 21 "Мішалка" - при цьому загоряється лампа 5.

9. Ручкою 2 "Перемішування" відрегулювати швидкість обертання мішалки так, щоб глибина лійки при обертанні мішалки була не меншою 3-6 мм.

### **Виконання роботи на титраторі**

1. Ручками 18 "Грубо" і 19 "Точно" встановити стрілку приладу на 5-10 поділок на шкалі.

2. Заповнити бюретку 0,2N розчином  $NaOH$  і записати його початковий об'єм.

3. Піпеткою ввести в склянку 20 мл досліджуваного розчину кислоти (див. п.7 "Підготовка до роботи титратора").

4. Відкрити кран бюретки й подати порцію стандартного розчину  $NaOH$ , після зупинки стрілки зняти показання приладу.

5. Титрування проводити доти, доки не будуть отримані 5-8 вимірів після максимального значення на шкалі приладу.

**Примітка.** Якщо під час титрування при самій грубій чутливості стрілка приладу досягла кінця шкали, ручкою "Установка шкали" потрібно повернути стрілку на середину шкали, зафіксувати на скільки поділок її пересунули і продовжувати титрування. При записі результатів показань приладу визначають, як суму значення, що спостерігається, і переміщення стрілки. Наприклад: стрілку пересунули з 95-го на 30-й поділок. Переміщення стрілки  $95-30 = 65$  одиниць. Наступне показання приладу 45. Тоді результат  $45+65 = 110$ .

Титрування проводять двічі. Перше – грубе, точка еквівалентності визначається приблизно, друге – точне. При грубому титруванні титрант додають порціями по 0,5-1,0 мл. При точному титруванні (поблизу точки еквівалентності) титрант додають невеликими порціями по 0,1 мл. Отримані дані заносять до таблиці 8.

Таблиця 8 – Результати вимірів і обчислень

Об'єм доданого розчину NaOH, мл	Показання приладу

За даними таблиці будують градуйований графік у координатах "Показання приладу" – об'єм титранту NaOH (мл) і знаходять точку еквівалентності (т.е.). Вміст кислоти в досліджуваному розчині ( $C_K$ ) розраховують за формулою

$$C_K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{проби}}, \text{ моль/л,}$$

де  $C_{NaOH}$  - концентрація NaOH, моль/л;

$V_{NaOH}$  – об'єм розчину NaOH в точці еквівалентності, мл;

$V_{проби}$  – об'єм проби, яку взяли для аналізу, мл.

## Контрольні питання

1. Чим зумовлена зміна електропровідності у процесі титрування?
2. В яких випадках застосовують кондуктометричне титрування, доцільність його використання і недоліки.

## Список літератури

1. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1991. С. 185-190.
2. Практикум по физико-химическим методам анализа ( под ред. Петрухина О.М.). М.: Химия, 1987. С. 103-115.
3. Кульский Л.А., Гороновский П.Т. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке вод. Ч. 1. Киев: Наукова думка, 1980. С.280-281, 286-287.

## Потенціометричний метод аналізу

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електрорушійних сил (Е) гальванічних елементів:

$$E = \varphi_{\text{кат.}} - \varphi_{\text{ан.}}, \quad (1)$$

де  $\varphi_{\text{кат.}}$  і  $\varphi_{\text{ан.}}$  - потенціали катода і анода гальванічного елемента.

Залежність потенціалу електрода від природи металу електрода, температури та співвідношення активностей (концентрацій) окислювальної і відновлювальної форми речовини, що бере участь в електродній реакції, описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{ox}}}{[\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{red}}}, \quad (2)$$

де  $\varphi_0$  - стандартний електродний потенціал, В;

$R$  - універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/моль·К;

$T$  - абсолютна температура, К;

$F$  - стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль;

$n$  - кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції;

$a_{Ox}, a_{Red}$  - активності окислювальної та відновлювальної форм відповідно;

$[Ox], [Red]$  - молярні концентрації окислювальної і відновлювальної форм;

$\gamma_{Ox}, \gamma_{Red}$  - коефіцієнти активності.

При температурі 298,15 К і підстановці значень усіх сталих у (2) рівняння Нернста набуває вигляду

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma_{Ox}}{[Red] \cdot \gamma_{Red}} . \quad (3)$$

Гальванічний елемент у потенціометрії складають з **індикаторного електрода**, потенціал якого залежить від концентрації визначаємого іону, та **електрода порівняння**, потенціал якого відомий, добре відтворюється і не змінюється при вимірюваннях. У потенціометрії використовують два головних класи індикаторних електродів:

1. Електроди, на міжфазній межі яких перебігають реакції за участю електронів. Такі електроди мають назву електроднообмінних.

2. Електроди, на міжфазній межі яких протікають іонообмінні реакції. Такі електроди мають назву мембранних або іонообмінних, або іон-селективних.

Прикладом електродів порівняння є насичений хлорсрібний ( потенціал + 0,2224 В) та 1Н чи 0,1Н каломельні електроди з потенціалами +0,282 В і +0,334 В, відповідно.

Електрорушійну силу  $E$  виміряють компенсаційним методом –  $E$  досліджуваного елемента повністю компенсується зовнішнім джерелом напруги і крізь елемент електричний струм практично не проходить, а тому не йде електроліз, наслідком якого можуть бути суттєві хімічні або концентраційні зміни в розчинах.

Потенціометричні методи аналізу поділяють на два методи. Перший

метод - **пряма потенціометрія** (іонометрія), другий метод – **потенціометричне титрування**.

Метод прямої потенціометрії ґрунтується на прямому використанні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації визначаємого іона, для цього для серії стандартних розчинів проводять вимірювання електрорушійної сили  $E$  або потенціалу  $\varphi$ ; будують калібрувальний графік залежності  $E$  або  $\varphi$  від концентрації стандартних розчинів ( $C$ ) визначаємого іону. Потім виміряють  $E$  або  $\varphi$  досліджуємого розчину і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію визначаємого іона.

При потенціометричному титруванні точку еквівалентності знаходять за різкою зміною (стрибком) електрорушійної сили поблизу точки еквівалентності. У ході титрування вимірюють і записують  $E$  кожні після додавання кожного певного об'єму титранту. За цими даними будують криву титрування – графік залежності  $E$  від об'єму титранту ( $V$ )- (рис. 18, а). Для більш точного знаходження точки еквівалентності будують диференційну криву титрування – залежність  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  від об'єму титранту  $V$  (рис. 18, б).

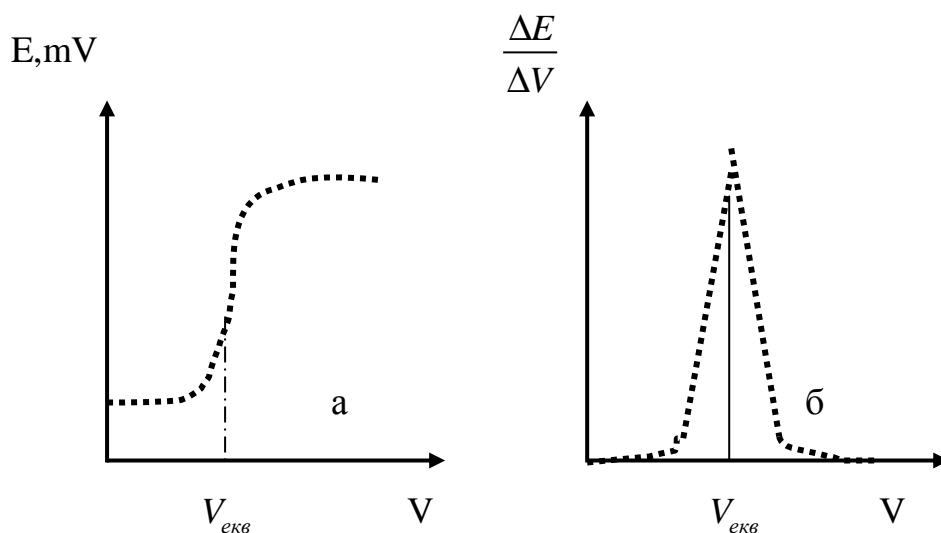


Рис. 18 - Криві потенціометричного титрування :  
а - інтегральна крива титрування; б – диференційна крива титрування

Розрахунок концентрації визначаємого іона (речовини) здійснюють, як у звичайному титриметричному методі аналізу.

## **Лабораторна робота № 7. Визначення водневого показника за допомогою лабораторного рН-метра**

### **7.1. Самостійна підготовка**

**Проробити такі питання (див. с. 65-67):** потенціометричний метод аналізу. Рівняння Нернста. Пряма потенціометрія (іонометрія). Поняття про індикаторні електроди. Скляний електрод. Хлорсрібний електрод. Водневий показник, його експериментальне визначення.

### **Виконати вправи**

1. Розрахуйте рН 0,001М розчину *КОН*.
2. Розрахуйте потенціал мідного електроду, який знаходиться в розчині, що містить 16 г сульфату міді в 1000  $\text{см}^3$  розчину відносно стандартного водневого електрода.

### **Загальні положення**

Кількісною мірою кислотності середовища, тобто вмісту в розчині іонів водню, є величина

$$p a_{H^+} = -\lg a_{H^+} . \quad (1)$$

Це суто теоретична величина, бо експериментально визначити активність окремого іону  $a_{H^+}$  (або коефіцієнт активності) неможливо. Експериментально визначають тільки так зване “інструментальне” значення рН, яке умовно теж знаходять як

$$pH = -\lg a_{H^+} . \quad (2)$$

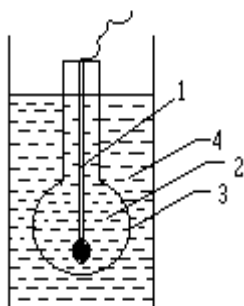
Експериментальні методи визначення рН відносять до потенціометричних вимірів, які здійснюють за допомогою гальванічного елемента, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого є функцією



концентрації іонів водню в розчині, і електрода порівняння, який має сталий і добре відтворюваний потенціал.

На сьогодні найбільш поширеним електродом порівняння є хлорсрібний електрод, а індикаторним – скляний іон-селективний електрод (ісЕ).

Скляний іон-селективний електрод виготовляють із спеціального сорту електропровідного скла у вигляді скляної кульки з порожниною, заповненою розчином HCl концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлорсрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис. 19).



- 1 - внутрішній допоміжний хлорсрібний електрод;
- 2 - 0,1 М розчин HCl;
- 3 - скляна мембрана (кулька);
- 4 - розчин, що досліджується на вміст іонів H<sup>+</sup>

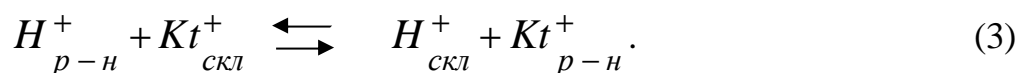
Рис. 19

Схематично будова зображеного на рис. 19 скляного електрода має вигляд



Принцип дії такого електрода заснований на тому, що катіони (Kt<sup>+</sup>) Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, які містяться у структурі скла, здатні до обміну з катіонами зовнішнього розчину, тоді як аніони скла міцно зв'язані з його структурою і до обміну з іонами розчину не здатні.

Для скляного електрода з водневою функцією селективність до іонів водню забезпечується рівновагою обміну катіонів лужних металів скла на катіони водню досліджуваного розчину:



Умова такої рівноваги

$$\mu_{H^+}^{скл} = \mu_{H^+}^{p-H},$$

де  $\mu_{H^+}^{скл}$  та  $\mu_{H^+}^{p-H}$  - відповідно хімічні потенціали іонів водню у склі та розчині.

Для надання скляному електроду здатності до рівноваги за рівнянням (3) кульку скляного електрода занурюють спочатку в дистильовану воду, де витримують кілька годин (стадія гідратації скла), а потім – на 2-3 доби в 0,1 М розчин HCl. Після цього скляний електрод здобуває потрібну водневу функцію, а саме, потенціал такого електрода лінійно залежить від показника активності іонів водню зовнішнього розчину, тобто значення рН:

$$\varphi_{скл} = \varphi_{скл}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+}; \quad (4)$$

$$\varphi_{скл} = \varphi_{скл}^0 + \theta \lg a_{H^+}; \quad (5)$$

$$\varphi_{скл} = \varphi_{скл}^0 - \theta pH, \quad (6)$$

де  $\varphi_{скл}$  - потенціал скляного електрода (стрибок потенціалу, що виникає на межі фаз скло-зовнішній розчин), В;

$\varphi_{скл}^0$  - певна стала, В. Це умовне значення потенціалу не можна уособлювати зі стандартним електродним потенціалом, бо ця стала зумовлена сортом скла і типом внутрішнього електрода;

$\theta = \frac{2,3RT}{F}$  - крутизна електродної функції. За умов  $T=298K$ ,  $\theta=0,059$  В.

Рівняння (4) - (6) – це рівняння прямих у координатах  $\varphi_{скл}$  від  $\lg a_{H^+}$  або від рН. Межа значень рН, де витримується така лінійна залежність, зумовлена сортом скла. У сильноокислих і сильнолужних розчинах спостерігається відхід від лінійної залежності (електрод не має водневої функції) - рис. 20. Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент із скляного та хлорсрібного електродів і

експериментально вимірюють його електрорушійну силу (E) у буферних розчинах з відомим значенням рН.

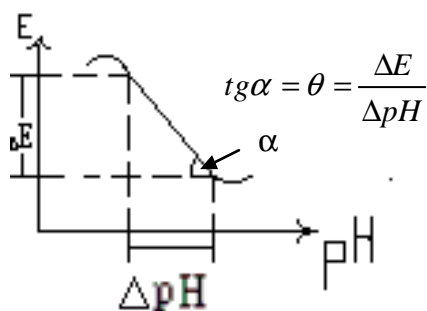
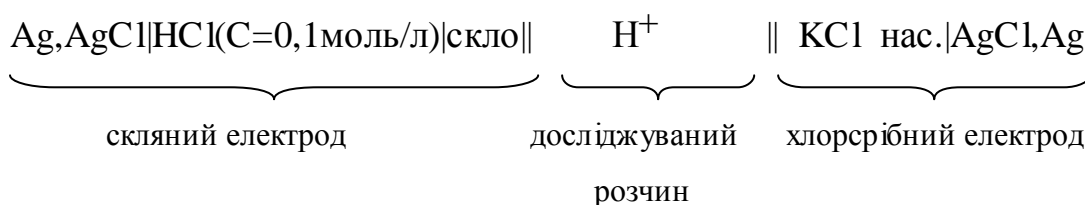


Рис. 20

Особливість буферних розчинів полягає в тому, що вони здатні залишати сталим рН при їх розведенні або додаванні до них невеликої кількості кислоти або лугу.

Схема гальванічного елемента для потенціометричних вимірювань із скляним електродом має вигляд



Електрорушійна сила такого елемента (E) визначається як різниця потенціалів хлорсрібного  $\varphi_{x.c}$  і скляного  $\varphi_{скл}$  електродів:

$$E = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл} = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл}^0 - \theta \lg a_{H^+} = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл}^0 + \theta pH$$

$$E = \text{const} + \theta pH. \quad (7)$$

Згідно з (7) E лінійно залежить від рН, до того ж тангенс кута нахилу цієї прямої визначає крутизну електродної функції (див. рис.2):

$$\text{tg } \alpha = \theta = \frac{2,3RT}{F} = \frac{\Delta E}{\Delta pH}. \quad (8)$$

## 7.2. Експериментальна частина

**Мета роботи:** визначення рН розчинів за допомогою рН-метра.

### Підготовка рН-метра до роботи

1. Ознайомитися з інструкцією до приладу.
2. Підключити електроди до гнізд на задній стінці приладу: вимірювальний (скляний) електрод - у гніздо "Изм.", хлорсрібний (електрод порівняння) - у гніздо "Всп.". Електроди занурити в досліджуваний розчин, попередньо промивши їх дистильованою водою.
3. Натиснути кнопку "Вкл. ".
4. Увімкнути прилад у мережу напругою 220 В і прогріти його протягом 30 хв.
5. Перемикач роду термокомпенсації встановити в положення "Ручна". Ручкою "Температура розчину" виставити на верхній шкалі приладу, значення температури розчину, що виміряна термометром. Температуру розчину треба вимірювати і встановлювати з точністю  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

### Відлік показань при вимірюванні рН

1. При вимірюванні рН потрібно натиснути кнопку "катиони – аніони".
2. Натиснути кнопку грубого діапазону "-1÷ 19", потім кнопку "рН" і зняти показання за нижньою шкалою приладу рН "Грубо"
3. Натиснути кнопку одного з вузьких діапазонів ( $-1 \div 4$ ;  $4 \div 9$ ;  $9 \div 19$ ) і зняти точне показання рН за відповідною шкалою, керуючись оцифровкою, що відповідає обраному діапазону. Виміряне значення рН додають до нижньої границі діапазону. Наприклад, діапазон  $4 \div 9$ ; показання приладу 1,2; значення рН  $4+1,2 = 5,2$ .
4. Після виміру натиснути знову кнопку "-1+19", потім-кнопку "t".

### Відлік показань при вимірюванні ЕРС

1. Кнопка ” катіони - аніони” повинна бути відтиснута.
2. Натиснути клавішу "+mV" чи "-mV ", потім кнопку грубого діапазону  $-1 \div 19$  і за нижньою шкалою зняти показання приладу.
3. Натиснути кнопку точного діапазону. Зняти показання за відповідною шкалою і помножити його на 100. Наприклад, показання за шкалою 2, 3; діапазон  $4 \div 9$ ; отримане значення  $ЕРС = (4+2,3) \cdot 100 = 630 \text{ мВ}$ .
4. Після виміру натиснути знову кнопку "-1+19", потім-кнопку ” t”.

### Послідовність проведення вимірів Е і рН

1. Виміряти Е гальванічного елемента у стандартних буферних розчинах. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. ***Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна!*** До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення Е (мВ) у першому буфері, аналогічно – в подальших буферних розчинах.
2. За результатами вимірів Е у буферних розчинах, рН яких відома, будують калібрувальний графік у координатах  $E = f(\text{pH})$  (рис. 2). Роблять висновок про придатність вибраного електрода до подальших досліджень згідно з лінійністю графіка у бажаному діапазоні рН та крутизною.
3. Для визначення рН розчину, що досліджується, заміряють відповідне йому значення Е (так само, як це робили з буферними розчинами) і за побудованим калібрувальним графіком встановлюють значення рН.
4. Для вимірювань рН в розчинах за допомогою шкали рН приладу, попередньо необхідно перевірити правильність настроювання приладу. З цією метою виміряють рН стандартного буферного розчину, для якого відомо значення рН. При необхідності калібрувальною ручкою встановлюють стрілку

приладу на відповідне значення рН з урахуванням температури розчину. Потім перевіряють показання приладу в трьох стандартних буферних розчинах з різним значенням рН. Похибка при вимірюванні в кожному з буферів має бути в межах  $\pm 0,05$  рН.

5. Виміряти значення рН в розчині, що досліджується. По закінченні роботи вимкнути всі кнопки приладу. Вимкнути його з мережі, промити електроди і залишити їх у склянці з дистильованою водою.

### **Контрольні питання**

1. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Які в нього недоліки й переваги?

2. Поясніть механізм виникнення стрибка потенціалу на межі скло – розчин.

3. Як готують електрод до роботи?

4. У чому сутність калібрування скляного електрода. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?

5. Напишіть схему гальванічного елемента, що застосовується для вимірювання рН?

6. Яка будова хлорсрібного електрода? До електродів якого типу він відноситься? Чому саме цей електрод застосовують як електрод порівняння?

## **Лабораторна робота № 8. Визначення рН і лужності природної води методом потенціометричного титрування**

### **8.1. Самостійна підготовка**

**Проробити такі питання (див. с. 65-67):** потенціометричний метод аналізу, його сутність. Потенціометричне титрування. Види потенціометричного титрування. Інтегральні й диференційні криві титрування. Визначення точки еквівалентності в методі потенціометричного титрування. Переваги і недоліки потенціометричного титрування.

### **Виконати вправи**

1. Побудуйте криві потенціометричного титрування в координатах  $E - V$  і  $\Delta E/\Delta V - V$  і розрахуйте концентрацію  $CaCl_2$  у розчині (г/л), якщо при титруванні 20,0 мл цього розчину розчином трилону Б (концентрація 0,05Н) одержані такі дані:

V (трилону Б)	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0;
E, мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709.

2. Розрахуйте лужність води, якщо на титрування 100 мл води з метилоранжем витрачено 8 мл 0,1Н розчину  $HCl$ , а на титрування 100 мл води у присутності фенолфталеїну 5 мл тієї ж кислоти.

### **8.2. Робота в лабораторії**

1. Установка для потенціометричного титрування.
2. Скляний індикаторний електрод.
3. Хлорсрібний електрод порівняння.
4. Мірна колба місткістю 100 мл.
5. Піпетка місткістю 10 мл.

6. Бюретка місткістю 25 мл.

7. Стандартний розчин  $HCl$ , 0,1 Н.

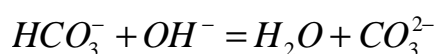
Потенціометричному визначенню рН у воді не заважають кольоровість і каламутність води, присутність вільного хлору, окислювачів та відновників, високий вміст солей у пробі.

Під загальною лужністю води розуміють суму аніонів  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ , що містяться у воді.

При  $pH < 9$  головним компонентом лужності природних вод є аніони  $HCO_3^-$ .

При  $pH > 9$  (залежно від інтервалу рН) компонентами лужності води можуть бути аніони -  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$

Одночасно всі аніони існувати не можуть унаслідок протікання кислотно-лужної взаємодії:



Іони  $OH^-$  і  $CO_3^{2-}$  існують при  $pH > 9$ , іони  $HCO_3^-$  - в інтервалі рН 4-9.

Метод визначення загальної лужності води і її компонентів базується на потенціометричному титруванні проби води 0,1Н розчином  $HCl$  з індикаторним скляним електродом і насиченим хлорсрібним електродом порівняння з реєстрацією всіх стрибків рН. При цьому можливе протікання таких реакцій:



Залежно від наявності того чи іншого компонента лужності вірогідні такі варіанти титрування (рис. 21).



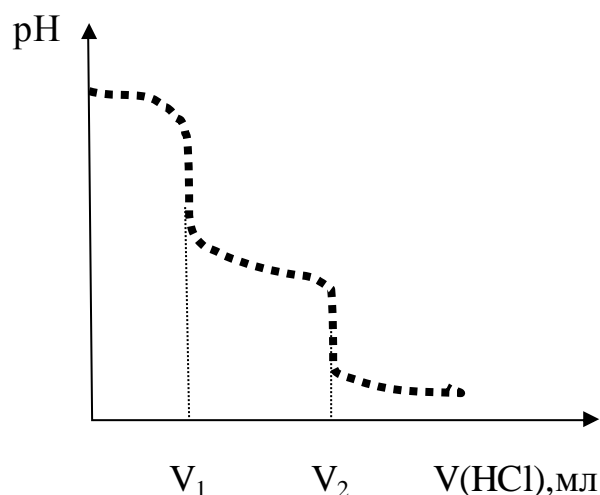


Рис. 21 - Крива потенціометричного титрування

1. На кривій титруванні один стрибок:

а) початкове  $pH < 9$  – єдиним компонентом лужності є аніони  $HCO_3^-$  (титрування за рівнянням реакції (3) ;

б) початкове  $pH > 9$  – компонентами лужності є аніони  $OH^-$  (титрування за рівнянням реакції (1).

2. На кривій титрування два стрибки ( $pH > 9$ ):

а) якщо  $V_1 = V_2$  , то компонентами лужності є аніони  $CO_3^{2-}$  , які титруються ступінчасто. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$  ;

б) якщо  $V_1 > V_2$  , то компонентами лужності є аніони  $OH^-$  і  $CO_3^{2-}$  .

Перший стрибок титрування відповідає реакціям (1) і (2) та об'єму  $HCl - V_1$  , другий стрибок титрування відповідає реакції (3) і об'єму  $HCl - V_2$  .

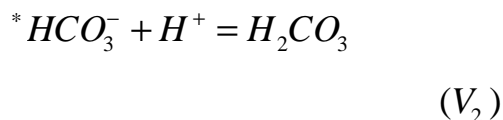
Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_2$  , лужності, яка зумовлена аніонами  $OH^-$  - об'єм  $(V_1 - V_2)$  .

в) якщо  $V_1 < V_2$  , то компонентами лужності є іони  $CO_3^{2-}$  і  $HCO_3^-$  .

Перший стрибок титрування відповідає реакції:



другий стрибок титрування:



Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ , гідрокарбонатної лужності – об'єм  $(V_2 - V_1)$ . Загальну лужність води обчислюють з урахуванням  $(V_1 + V_2)$ .

### Виконання роботи

1. Ознайомитися з інструкцією до приладу.

2. Юстування приладу за буферними розчинами. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (*кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною*; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення рН у першому буфері, рН якого відомо. Прилад придатний до роботи, якщо теоретичне і експериментальне значення рН співпадають.

3. При визначенні лужності води - піпеткою на 10 мл відбирають пробу води і вміщують її в комірку для титрування, додають певний об'єм дистильованої води до позначки, вмикають магнітну мішалку. Спочатку вимірюють рН вихідної води, а далі починають титрувати 0,1Н розчином  $HCl$ , додаючи титрант порціями по 0,5 мл. Після додавання кожної порції титранту дають певний час (до 1-2 хв.) на повне перемішування і встановлення показання приладу. Виходячи з початкового рН води, роблять висновки про існування одного чи двох стрибків титрування. Якщо матиме місце два стрибки титрування, то по досягненні першого стрибка, титрування продовжують до

отримання другого стрибка і далі до незначної зміни рН. Титрування повторюють до отримання трьох співпадаючих результатів. Дані вимірів занотовують до таблиці 9.

Таблиця 9 – Результати вимірів і обчислень

$V_{NaOH}$ , мл	$\Delta V$	рН	$\Delta pH$	$\Delta pH / \Delta V$

4. За даними таблиці будують криві титрування в координатах рН-V і  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$ , знаходять точки еквівалентності і визначають об'єми титранту  $V_1$  і  $V_2$ .

5. Проаналізувавши криві титрування, роблять висновки щодо складу компонентів лужності води.

6. Лужність води розраховують за формулою

$$Л = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л)}.$$

### Контрольні питання

1. У чому різниця методів прямої іонометрії та потенціометричного титрування? Які переваги потенціометричного титрування?
2. Яким вимогам повинні відповідати мембрани, що використовуються в іон-селективних електродах?
3. За яких умов скляний електрод має водневою функцією?
4. Навіщо скляний електрод калібрують за буферними розчинами з відомим рН?

### Список літератури

1. Практикум по физико-химическим методам анализа (Под ред. О.М.Петрухина). М.: Химия, 1987. С.127-130.

## **Лабораторна робота № 9. Визначення вмісту органічних кислот та їх солей у воді методом потенціометричного титрування**

### **9.1. Самостійна підготовка**

**Проробити такі питання** (див. с. 65-67): сильні й слабкі електроліти, водневий показник рН. Індикаторні електроди й електроди порівняння. Скляний і хлорсрібний електроди. Потенціометричне титрування. Інтегральні й диференціальні криві титрування. Іоніти.

#### **Виконати вправи**

1. Побудувати інтегральну і диференціальну криві титрування 20 мл розчину кислоти 0,1N розчином лугу за такими даними:

Об'єм лугу, мл	10,0	19,0	19,9	20,0	20,1	22,0
E, мВ	86	150	204	406	615	678.

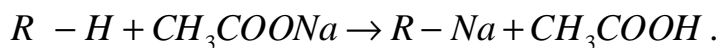
За графіком визначити точку еквівалентності і розрахувати концентрацію кислоти.

2. Розрахуйте потенціал мідного електроду, який знаходиться в розчині, що містить 16 г сульфату міді (II) в 1000см<sup>3</sup>.

#### **Загальні положення**

Мета роботи - визначення вмісту оцтової кислоти  $CH_3COOH$  та її натрієвої солі  $CH_3COONa$  у воді методом потенціометричного титрування.

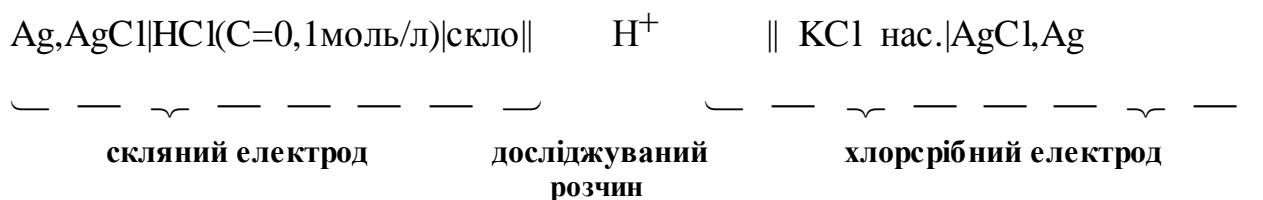
Вміст оцтової кислоти визначають шляхом потенціометричного титрування проби води стандартним розчином лугу. Для визначення вмісту ацетату натрію воду, яка містить суміш оцтової кислоти і ацетату натрію, попередньо пропускають через колонку з катіонітом у  $H^+$ - формі (  $R-H$  ) для того, щоб відбувся обмін іонів  $Na^+$  солі  $CH_3COONa$  на іони  $H^+$  катіоніту в еквівалентних співвідношеннях:



**катіоніт      сіль                      катіоніт      кислота**

Вміст оцтової кислоти після проходження через колонку з  $H^+$ -катіонітом знову визначають потенціометричним титруванням. Вміст ацетату натрію знаходять по різниці вмісту кислоти після і до пропускання досліджуваної води через колонку з катіонітом.

Для виміру рН розчину кислоти складають гальванічний елемент з індикаторного (скляного) електрода та електрода порівняння (хлорсрібного). Схема цього гальванічного елемента має вигляд:



## 9.2. Робота в лабораторії

### Прилади, посуд і реактиви

1. рН-метр; магнітна мішалка; бюретка місткістю 25 мл для титрування лугом.
2. Колонка з  $H^+$  - катіонітом (КУ-2х8).
3. Піпетки місткістю 50 мл.
4. Стаканчик місткістю 100 мл.
5. Склянки місткістю 50 мл, 100 мл.
6. Розчин  $HCl$ , 5%-вий.
7. Стандартний розчин  $NaOH$ , 0,1Н або 0,01Н.
9. Індикатор універсальний.

### Хід роботи

#### 1. Підготовка колонки з $H^+$ - катіонітом

50 мл набряклого у воді іоніту ввести в колонку і пропустити крізь нього 50 мл 5 %- ного розчину  $HCl$  для переведення іоніту в  $H^+$ - форму. Для видалення

надлишку кислоти колонку промивають дистильованою водою доти, доки рН фільтрату і вихідної води не стануть рівними (контролювати за універсальним індикатором).

*Після пропускання досліджуваної води крізь колонку іоніт потрібно регенерувати. Для цього його ретельно промивають 5%-вим розчином  $\text{HCl}$  і дистильованою водою.*

## **2. Підготовка досліджуваного розчину**

50 мл досліджуваної води, що містить оцтову кислоту та її сіль, пропустити крізь  $\text{H}^+$ - катіоніт. Потім промити його декількома порціями дистильованої води (40-45 мл). Весь фільтрат зібрати в мірну колбу місткістю 100 мл, долити дистильовану воду до мітки й ретельно перемішати.

## **3. Проведення юстування рН-метра за буферними розчинами**

*Перед роботою на рН-метрі потрібно ознайомитися з інструкцією до приладу (див. лабораторну роботу № 7, с. 72-74).*

Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (*кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною*; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення рН у першому буфері, рН якого відомо. Прибор придатний до роботи, якщо теоретичне і експериментальне значення рН співпадають.

## **4. Проведення потенціометричного титрування**

### **4.1. Визначення концентрації оцтової кислоти у вихідній пробі досліджуваної води**

У склянку для титрування піпеткою налити 20 мл досліджуваного розчину.

Установити склянку з розчином на магнітну мішалку. Електроди занурити в розчин таким чином, щоб кулька скляного електрода була повністю вкрита розчином (якщо треба долити дистильовану воду), але знаходилася вище магнітного стрижня, що здійснює перемішування розчину. Спочатку вимірюють рН вихідного розчину, а далі починають титрувати 0,1Н або 0,01Н розчином  $NaOH$ , додаючи титрант порціями по 0,5 мл (грубе титрування). Після додавання кожної порції титранту, дають певний час (1-2 хв) на повне перемішування і встановлення показання приладу. Занотовують рН. Приблизно визначають точку еквівалентності. Вимірювання рН повторюють, поблизу стрибка титрування розчин лугу додають по краплях (точне титрування). Результати вимірів занотовують до таблиці.

#### 4.2. Визначення концентрації оцтової кислоти у воді після пропускання її через $H^+$ - катіоніт - проводять, як у п. 4.1.

Результати вимірів занотовують до таблиці 10

Таблиця 10 – Результати вимірів і обчислень

$V_{NaOH}$ , мл	$\Delta V$	рН	$\Delta pH$	$\Delta pH / \Delta V$

За даними таблиці будують криві титрування в координатах рН- $V_{NaOH}$  і  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V_{NaOH}$ , знаходять точку еквівалентності і визначають об'єм лугу  $V_{NaOH}$  у точці еквівалентності.

Вміст оцтової кислоти і солі у воді розраховують за формулами

$$C_{CH_3COOH} \text{ до катіоніту} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_1 \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л),}$$

$$C_{CH_3COOH} \text{ після катіоніту} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_2 \cdot 2 \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л),}$$

де  $C_{NaOH}$  - концентрація лугу, моль/л;  $V_1$ -об'єм лугу в точці еквівалентності при

титруванні вихідної проби води (до колонки), мл;  $V_2$  -об'єм лугу в точці еквівалентності при титруванні проби води після колонки, мл ; 2- розведення вихідного розчину після колонки;  $V_{H_2O}$  - об'єм проби води, мл.

### 5. Визначення концентрації ацетату натрію

Вміст солі розраховують, як різницю між вмістом оцтової кислоти до і після пропускання досліджуваної води через  $H^+$  - катіоніт.

$$C_{\text{Солі}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (2V_2 - V_1) \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \quad (\text{ммоль/л})$$

За допомогою рН- метра можна вимірювати не тільки рН, а й ЕРС гальванічного елемента. Повторити титрування, вимірюючи ЕРС після кожного додавання титранта. Дані вимірів занотувати до таблиці 11.

Таблиця 11 – Результати вимірів і обчислень

$V_{\text{NaOH}}$ , мл	$\Delta V$	Е, мВ	$\Delta E$	$\Delta E/\Delta V$

За даними таблиці побудувати диференціальну криву титрування і визначити об'єм лугу в точці еквівалентності та концентрацію кислоти і солі.

### Контрольні питання

1. Які вимоги ставлять до реакцій, що використовуються в потенціометричному титруванні?
2. Які переваги і недоліки методу потенціометричного титрування?
3. Від чого залежить величина потенціалу скляного електрода?



## ***Лабораторна робота № 10. Експресний метод індикаторних трубок (лінійно-колориметричний метод) визначення концентрацій аміаку, ацетону, оксидів вуглецю та азоту в повітрі***

**Мета роботи** - засвоїти методику експресного методу визначення концентрації шкідливих речовин у повітрі.

### **10.1. Загальні положення**

Визначення концентрації газів у повітрі експресним методом індикаторних трубок ґрунтується на швидкому перебігу кольорових реакцій на високочутливих поглиначах, наприклад, силікагелі або порцеляновому порошку. Поглинач просочують індикатором, вміщують у охляну трубку, крізь яку пропускають певний об'єм повітря, яке досліджують. Залежно від кількості шкідливої речовини в повітрі поглинач забарвлюється на певну довжину. Проводячи порівняння із стандартною шкалою, визначають вміст шкідливої речовини в повітрі.

Визначення вмісту газів у повітрі виконують за допомогою універсального газоаналізатора УГ-2. Просмоктування (аспірування) повітря крізь поглинач виконується за допомогою повітрозабірного пристрою (рис. 22). Головною частиною його є гумовий сильфон 2 з розташованою усередині склянки стиснутою пружиною 3, що утримує сильфон у розтягнутому стані.

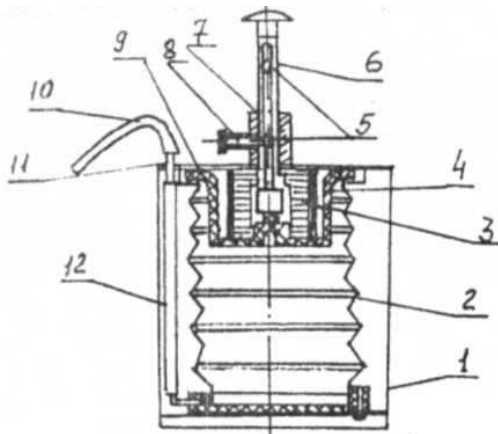


Рис. 22 - Повітрозабірний пристрій

Аспірування повітря крізь індикаторну трубку виконують лише після попереднього стискання сильфону штоком 6. На гранях під головкою штоку позначені об'єми повітря, що аспірується. На циліндричній поверхні штоку 6 розташовані чотири поздовжні канавки з двома заглибинами 5 для фіксації двох положень штоку фіксатором 8. Відстань між заглибинами на канавці підібрані таким чином, щоб при ході штоку від однієї заглибини до другої сильфон аспірував певний об'єм досліджуваного повітря. На штуцер 11 з внутрішньої поверхні надіта гумова трубка 12, яка через нижній фланець з'єднана з внутрішньою порожниною сильфону. До вільного кінця гумової трубки 10 приєднують індикаторну трубку.

Індикаторні трубки використовують для визначення газів у повітрі. їх виготовляють із скляних трубок довжиною 90 мм і внутрішнім діаметром 2,5 мм. Ці трубки заповнюють індикаторним порошком, вибір якого залежить від хімічної природи газу. Для очищення повітря від інших газів, що заважають аналізу (див. табл. 12), слід використовувати фільтрувальні патрони, які заповнені певним поглинальним порошком.

Таблиця 12.

Визначаємий газ	Забарвлення індикаторного порошку після дії газу	Газ, що поглинається фільтрувальним патроном	Газ, що заважає визначенню
Аміак	Синя	-	Пари кислот, лугів, амінів
Ацетон	Жовта	Сірчаний ангідрид, пари оцтової і хлороводневої кислоти	Пари кетонів, складних ефірів, оцтового ангідриду, оцтової і хлороводневої кислоти
Оксиди азоту	Червона	-	Галогени (хлор, бром, іод), озон.
Оксиди вуглецю	Брунатний (кільце)	Ацетилен, етилен, метан, оксиди азоту, хлор, пари бензину і ацетону	Пари карбонилів металів і

## **10.2. Підготовка газоаналізатора УГ-2 до роботи** Перед початком роботи потрібно:

- заповнити індикаторні трубки індикаторним порошком;
- заповнити фільтрувальні патрони.

### **10.2.1. Заповнення індикаторних трубок**

В один кінець індикаторної трубки 1 (рис. 23) вставляють стержень 2, а в протилежний кінець трубки вміщують тампон вати та штирьок 3. За допомогою стержня 2 ущільнюють вату до 2-3 мм. Виймають стержень і через лійку 4 засипають в індикаторну трубку по вінця індикаторний порошок з ампули 5. Зверху вкладають другий ватний тампон шаром 2-3 мм

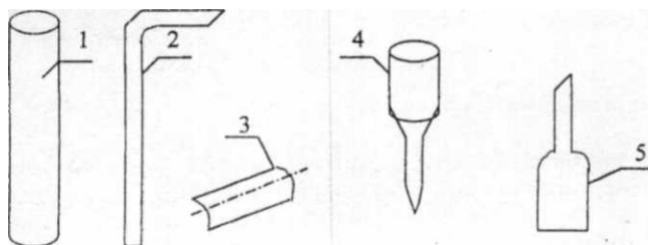


Рис. 23 - Приладдя для виготовлення індикаторних трубок:  
1 – трубка; скляна індикаторна; 2 - стержень; 3 - штирьок; 4 - лійка;  
5 – ампула

### **10.2.2. Приготування фільтрувального патрона на оксид вуглецю**

У вузький кінець патрона з трьома позначками (рис. 24) вміщують тампон вати і ущільнюють її до 4-5 мм. За допомогою лійки крізь широкий кінець патрона (при легкому струсі по його стінках) насипають поглинач № 4 до першої позначки, поглинач № 7 - до третьої позначки, згодом - поглинач № 6. Вміщують тампон вати й ущільнюють його до 4-5 мм. Обидва кінця патрона негайно закривають заглушками і зберігають в ексікаторі з хлоридом кальцію.

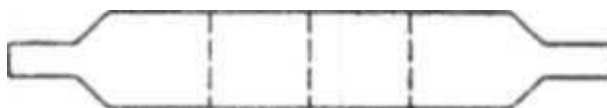


Рис. 24 - Фільтрувальний патрон

### **10.2.3. Приготування окислювальної і поглинально-окислювальної індикаторної трубки на оксиди азоту**

Окислювальна трубка призначена для окислення  $N_2O$  до  $NO_2$  при визначенні сумарного вмісту оксидів азоту, бо індикаторний порошок чутливий лише до  $NO_2$ . Для цього в один кінець індикаторної трубки вміщують тампон вати й ущільнюють його до 2-3 мм. Крізь лійку насипають окислювач шаром 17-19 мм і ущільнюють його до 15-18 мм, зверху вкладають ще один тампон вати.

Поглинально-окислювальна трубка призначена для поглинання  $NO_2$  і окислення  $N_2O$  до  $NO_2$  при визначенні концентрації  $N_2O$ . Для цього в один кінець індикаторної трубки вміщують тампон вати й ущільнюють його. За допомогою лійки насипають окислювач шаром 17-20 мм і ущільнюють його до 15-18 мм, зверху вкладають тампон вати. Крізь лійку насипають поглинач № 5 шаром 10-12 мм і ущільнюють його до 9-11 мм, зверху вкладають тампон вати.

### **10.2.4. Приготування поглинальної трубки на ацетон**

В один кінець індикаторної трубки вміщують тампон вати, ущільнюють його до 2-3 мм. З ампули крізь лійку насипають поглинач № 9 шаром 9-11 мм і ущільнюють його до 8-10 мм, зверху вкладають тампон вати і ущільнюють його до 2-3 мм.

**10.2.5.** При визначенні вмісту аміаку в повітрі поглинальну трубку не використовують.

## **10.3. Визначення концентрації газів**

1. Відкрити кришку повітрозбірного пристрою.

2. Відвести фіксатор 8.

3. Узяти з гнізда шток 6 і вставити його в спрямовуючу втулку 7 таким чином, щоб наконечник фіксатора 8 сковзав по канавці штоку 5, на якій вказано об'єм аспірованого повітря за табл. 2.

4. Рукою натискають на головку штока 6 і стискають сильфон 2 до тих пір, поки кінець фіксатора 8 попаде у верхнє заглиблення канавки 5 штока. При цьому кінець гумової трубки залишають вільним.

5. З індикаторної трубки знімають герметизуючі ковпачки й приєднують її одним кінцем до гумової трубки повітрозабірного пристрою, а другим - до камери з досліджуванним газом.

6. При наявності в досліджуваному повітрі газів, які заважають визначенню, їх уловлюють фільтрувальним патроном, який приєднується за допомогою гумової трубки до індикаторної трубки вузьким кінцем встик.

7. Однією рукою натискають на головку штоку 6, другою - відводять фіксатор 8. Шток починає рухатися. Коли фіксатор ввійде в нижнє заглиблення канавки штоку, почується клацання.

8. Під впливом визначаємого газу індикаторний порошок змінює своє забарвлення згідно із табл. 1. Концентрацію визначаємого газу знаходять при суміщенні нижньої межі стовпчика забарвленого порошку індикаторної трубки з нульовою відміткою вимірювальної шкали етикетки. Цифра шкали, що співпадає з верхньою межею забарвлення стовпчика порошку, вказує вміст визначаємого газу.

9. Вимірювання виконують 2-3 рази, кожен раз новою трубкою. За результат вимірювання приймають середньоарифметичне значення.

10. Результат вимірювання вмісту визначаємого газу ( $C_{\text{ц}}$ ) приводять до нормальних умов:  $T$ - температура  $293^{\circ}\text{C}$ ,  $P$ - атмосферний тиск  $101,3\text{ кПа}$  ( $760\text{ мм рт. ст.}$ ),  $\varphi$  - відносна вологість  $60\%$ . Вміст  $C_{\text{н}}$  ( $\text{мг/м}^3$ ) розраховують за формулою

$$C_{\text{н}} = C_{\text{Т,Р,}\varphi} \cdot \frac{(273+t) \cdot 101,3 \cdot K}{293 \cdot P},$$

де  $C_{\text{Т,Р,}\varphi}$  - результат вимірювання вмісту досліджуваного газу ( $\text{мг/м}^3$ ) при температурі навколишнього середовища  $t^{\circ}\text{C}$ , відносному тиску  $P$  (кПа) і відносній вологості  $\varphi(\%)$ ;

К - поправочний коефіцієнт, який враховує вплив температури повітря на показання індикаторної трубки.

Таблиця 13.

Визначаємий газ	Забарвлення індикаторного порошку до дії газу	Аспірований об'єм газу, см <sup>3</sup>	Межа вимірювання, мг/м <sup>3</sup>
Аміак	Жовто-гаряче	100	20-100
		200	2,5-30
Ацетон	Синє	300	100-2000
Оксид азоту	Біле	300	2,5-50
Оксид вуглецю	Біле	200	5-120 ,

При визначенні концентрації аміаку поправочний коефіцієнт знаходять за графіком (рис. 25). Для інших газів поправочний коефіцієнт не враховують.

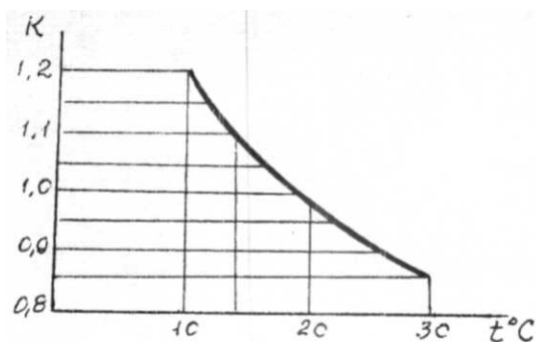


Рис. 25 - Графік поправочних коефіцієнтів

## Зміст

	Стор.
Оптичні методи аналізу. Загальні відомості.....	4
Фотометричний метод аналізу.....	5
Лабораторна робота № 1. Визначення каламутності води.....	16
Лабораторна робота № 2. Визначення поверхнево-активних речовин (ПАР) у воді.....	19
Лабораторна робота № 3. Визначення вмісту міді (II) у воді.....	26
Рефрактометричний метод аналізу.....	29
Лабораторна робота № 4. Екстракційно-рефрактометричний метод визначення нафтопродуктів у воді.....	36
Кондуктометричний метод аналізу.....	40
Лабораторна робота № 5. Кондуктометричний метод визначення солемісту води .....	50
Лабораторна робота № 6. Визначення кислотності води методом високочастотного кондуктометричного титрування.....	56
Потенціометричний метод аналізу.....	61
Лабораторна робота № 7. Визначення водневого показника за допомогою лабораторного рН-метра.....	64
Лабораторна робота № 8. Визначення рН і лужності природної води методом потенціометричного титрування.....	71
Лабораторна робота № 9. Визначення вмісту органічних кислот та їх солей методом потенціометричного титрування.....	76
Лабораторна робота № 10. Експресний метод індикаторних трубок (лінійно-колориметричний метод) визначення концентрацій аміаку, ацетону, оксидів вуглецю та азоту в повітрі.....	81

## Навчальне видання

*Нат Тетяна Павлівна,  
Мураєва Ольга Олексіївна,  
Панайотова Тетяна Дмитрівна,  
Безцінний Олександр Олексійович*

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу» (для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання напряму підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»), з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання напряму підготовки 6.060103 – «Гідротехніка (водні ресурси)»/

Відповідальний за випуск: *Т. П. Нат*  
Редактор: *О. С. Кравцова*  
Комп'ютерне верстання: *Є. Г. Панова*

План 2009, поз. 171 М

---

Підп. до друку 18.12.2009

Формат 60 x 84 1/16

Друк на різнографі

Ум. друк. арк. 3,7

Зам. №

Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,  
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: [rektorat@ksame.kharkov.ua](mailto:rektorat@ksame.kharkov.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК №731 від 19.12.2001